Band 144 November – Dezember 1955 Heft 1 – 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
FEB 8 '56

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Müller, F. H., (Marburg/L.), H. F. Mark 60 Jahre 1

Aus dem Zoologischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

Schmidt, W. J., Änderung des Kreuzungswinkels von Filmtextur durch plastische Deformation und Quellung und der begleitende Wandel der Doppelbrechung [Unterrichtsversuche an Suprotherm] (mit 10 Abb.) . . 3

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Koppelmann, Jan, Über das dynamisch-elastische Verhalten hochpolymerer Stoffe (mit 40 Abb.) 12

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Saito, Shuji, Okuyama, Haruhiko, Kishimoto, Hiroshi und Fujiyama, Yasushi, Über die Bindung von Polyvinylalkohol und Borsäure [1. Bindung in der wässerigen Lösung] (mit 9 Abb.) 41

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und Tar, Ildiko, Über die Peptisation des Lignins (mit 14 Abb.) 45

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G., Werk Obernburg (Main)

Wiloth, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser [7. Mitteilung. Die Bildung des Poly-ε-caprolactams als Kondensationspolymerisation, eine reaktionskinetische Analyse von Versuchsdaten] (mit 10 Abb.) 58

Aus dem Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle der Technischen Hochschule Darmstadt

Jayme, G., Lang, F., Über das celluloselösende System Eisen (III)-Weinsäure-Kaliumhydroxyd (mit 2 Abb.) 75

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W., Broser, W., Höfling, E., Gnichtel, H., Schröder, E., Krüger, R., Woldt, J., Schulz, G., Wiechert, R., Bandel, W., Kurth, G., Kraege, H.-J., Gehrmann, W., Prater, K., Parsiegla, G., Pasedag, R., Hunger, W., Über Fermentmodelle der Atmungskette (mit 23 Abb.) 82

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore (Indien)

Sivarajan, S R., Light Scattering Studies on Solutions of Chlorinated Rubber 107

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Kratky, O., Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen III (mit 9 Abb.) 110

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin Dahlem

Ueberreiter, K., und Purucker, S., Spezifische Wärme, spezifisches Volumen. Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren [Teil IV: Polystyrol-Hexachlordiphenyl-Lösungen] (mit 10 Abb.) 120

Aus dem Labor für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und Hellmuth, E., Permeation, Diffusion, Adsorption und Quellung an Hochpolymeren [I. Elektrisch registrierende Apparatur und einige Test-Messungen] (mit 29 Abb.) 125

Aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem

Holzapfel, L. und Sajak, E., Nachweis einer Adsorption organischer Komponenten aus Speichel an Quarzstaub [Organ. Kieselsäureverbindungen XXXI] (mit 7 Abb.) 149

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokio (Japan)

Yamaguchi, S., Über die künstlichen Regenkeime (mit 3 Abb.) 154

Bücherbesprechungen 155

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 161

Referate 162

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on
MEMBRANE PHENOMENA

will be held at

The University of Nottingham, from the 10 – 12th April 1956

The Discussion, which is being arranged by the Colloid and Biophysics Committee of the Faraday Society, will be confined to some Compact and Microporous Membranes and will be sub-divided into the following sections:

I. Theory of Membrane Phenomena.
II. Properties and Applications of particular Membranes, such as: oil films, colloidion, cellophane, clay, keratin and ion exchange resins.
III. Biological Membranes.

Full particulars regarding application for accomodation and preprints will be issued in due course. The Faraday Society, 6, Gray's Inn Square, London, W. C. 1.

66 19453

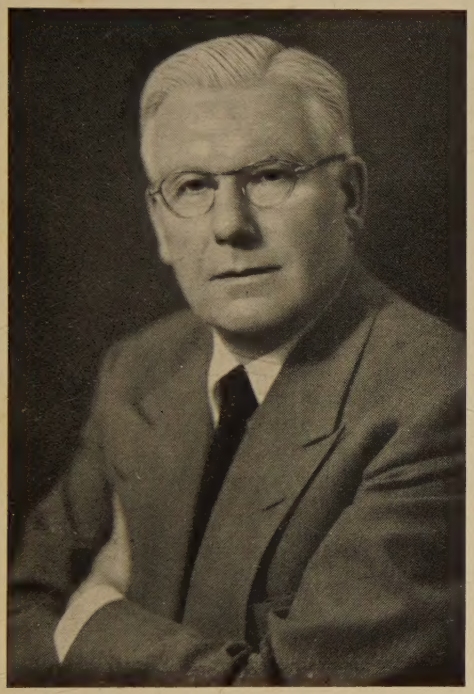
QD549
K92
v.144-145

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 144 November/Dezember 1955 Heft 1/3

Chemie und Physik der Hochpolymeren haben im letzten Jahrzehnt eine außerordentliche Entwicklung erfahren. Kaum ein anderer Zweig der Naturwissenschaften — mit Ausnahme der Kernforschung — hat derartig weitreichende Fortschritte in so kurzer Zeit und auf so breiter Front zu verzeichnen wie das Gebiet der Erforschung von Struktur und Eigenschaften makromolekularer Materie. H. F. Mark, einer der Wegbereiter der hochpolymeren Forschung, ist vor allem an dieser Entwicklung beteiligt. Es sei darum gestattet, ihm anläßlich seines 60. Geburtstages den vorliegenden Band der Kolloid-Zeitschrift, die seit je den Arbeiten aus dem Gebiet der Hochpolymeren einen breiten Raum gegeben hat, zu widmen. *Die Herausgeber.*



H. F. Mark

H. F. Mark vollendete am 3. Mai 1955 sein 60. Lebensjahr. Er ist einer der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiet der Chemie und Physik der Hochpolymeren. Seine wissenschaftlichen Beiträge und Ideen wirkten bahnbrechend, und durch seine starke Aktivität wurde er zu einem der bedeutendsten Promotoren dieses Gebietes.

In mehr als 500 Veröffentlichungen — Originalarbeiten und Übersichtsreferaten —, in einer Reihe von Büchern, in zahlreichen Vorträgen, die er auf seinen vielen weiten Reisen in USA sowie in ganz Europa (wohin er in der letzten Zeit jedes Jahr kam) und in Japan hielt, hat er außerordentlich zur Begründung und weiter zur Entwicklung dieses Wissensgebietes beigetragen. Großen Anteil hat er am Ausbau des 1946 von ihm mitbegründeten „Journal of Polymer Science", das eine der wenigen Zeitschriften dieses Gebietes ist, welche nicht der Technik, sondern der reinen Grundlagenforschung gewidmet sind und ausschließlich Hochpolymere zum Thema haben.

Auf seine Initiative als Präsident der Kommission für Makromolekulare Chemie in der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) wurde das vierte der seit 1949 von Charles Sadron in Straßburg veranstalteten „Colloques annuels du Centre d'Études de Physique macromoléculaire" zugleich zum „Ersten Internationalen Symposium für Makromoleküle". So begann mit dem Jahre 1952 in Straßburg die Reihe dieser Symposien, die ihre Teilnehmer nach Stockholm/Uppsala (1953), Mailand/Turin (1954) und Zürich (1955) führten. Für das Jahr 1956 ist die Tagung in Rehovot/Jerusalem geplant. Damit sind diese Symposien jährliche Veranstaltungen geworden, auf denen sich Forscher der Gebiete Chemie, Physik und Biologie der Makromoleküle aus aller Welt persönlich kennenlernen und Erfahrungen austauschen. Sie haben unter dem Präsidium von Mark sich zu Veranstaltungen mit einem so intimen Charakter entwickelt, daß ihre fördernde Wirkung auf die Hochpolymeren-Forschung nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

In USA stellt das von ihm geleitete Institute of Polymer Research am Polytechnikum von Brooklyn — einer der ältesten Hochschulen Amerikas — einen wichtigen Mittelpunkt der makromolekularen Forschung dar. An ihm arbeiteten und arbeiten viele bedeutende Wissenschaftler aus aller Welt.

H. F. Mark, Sohn eines Arztes in Wien, konnte erst mit dem Ende des ersten Weltkrieges im Jahre 1919 sein Studium weiterführen. Die Kriegsereignisse zogen den jungen Mark als Offizier bei den Kaiserjägern

an der Ostfront und später an der italienischen Front in ihren Bereich. Er errang höchste Auszeichnungen, geriet jedoch noch im November 1918 in italienische Gefangenschaft, aus der er 1919 auf abenteuerliche Weise nach seiner österreichischen Heimat entfliehen konnte. Mit seinem Doktorvater W. Schlenk, bei dem er im Jahre 1921 in Wien promovierte, siedelte er nach Berlin an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie über. Dort wirkte er, ebenso wie an dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, später als Abteilungsleiter.

1927 holte ihn K. H. Meyer als Mitarbeiter in das Hauptlaboratorium der IG-Farben in Ludwigshafen. Hier entstand das bekannte Buch über Makromolekulare Chemie, der „Meyer-Mark". In Fortführung seiner Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen wurde hier auch zusammen mit R. Wierl die Elektronenstrahlbeugungs-Methode weiter entwickelt und auf Interferenz-Untersuchungen an Gasen angewandt. Mark wurde bald Leiter einer Forschungsgruppe und erhielt 1930 Prokura. Er hat in seiner Ludwigshafener Zeit einen erheblichen Einfluß auf das frühzeitige Ingangkommen der deutschen Kunststofferzeugung genommen. Mark hatte sich schon 1925 in Berlin an der Universität habilitiert und habilitierte sich nun an die Technische Hochschule Karlsruhe um, an der bald seine Ernennung zum apl. Professor erfolgte. Einen Ruf als Nachfolger Euckens nach Breslau lehnte er ab.

Ab 1932 finden wir ihn in seiner Heimatstadt Wien als Direktor des Chemischen Institutes der Universität. Diese Zeit betrachten er und seine Gemahlin als die schönsten Jahre ihres Lebens. Er hatte 1932 Maria Schrameck geheiratet, die ihm zwei Söhne schenkte.

Die Wiener Jahre sind eine Zeitspanne größter wissenschaftlicher Aktivität. Wesentlich war seine Mitwirkung in der Wirtschaft und seine Teilnahme am öffentlichen Leben. Er war Mitglied des Erziehungsausschusses und Präsident des Komitees der Holznutzung im österreichischen Handelsministerium. Als Anhänger und Freund des Bundeskanzlers Dollfuß, an dessen Sarg er nach der Ermordung mit die Totenwache hielt, mußte er nach dem Anschluß Österreich heimlich verlassen. Es gelang ihm, über die Schweiz nach Kanada zu kommen und dort die Stelle eines research-managers bei der Kanadischen Internationalen Papier-Companie in Hawkesbury, Ontario, zu erhalten. 1940 wurde er zum „adjunct professor" für Organische Chemie am Polytechnischen Institut von Brooklyn ernannt, 1942 zum „full professor" befördert. 1946 übernahm er als 1. Direktor das neugegründete Polymer Research Institute.

Zahllose Ehrungen und Medaillen wurden ihm verliehen. U. a. wurde er Ehrendoktor an den Universitäten Lüttich, Uppsala, Berlin und Mailand. Er ist Ehrenmitglied vieler Gesellschaften und Akademien, u. a. der Max-Planck-Gesellschaft, der Indischen Akademie in Neu Delhi, der New Yorker Akademie der Wissenschaften und der Royal Society in London. Er ist Ehrenpräsident der amerikanischen Gesellschaft europäischer Chemiker, Präsident des Komitees für Holzchemie der FAO in der UNO, Präsident der Kommission für Makromoleküle in der IUPAC usw. Auch am Aufbau des Weizmann-Instituts in Palästina ist er wesentlich beteiligt.

Das Schicksal hat H. F. Mark ein bewegtes Leben zugemessen, beginnend schon in den ersten Jahren nach Beendigung seiner Schulzeit. Seine Liebe zur Alpinistik und sein sportliches Können haben ihn in manchen Lebenslagen Schwierigkeiten überwinden lassen, an denen andere gescheitert wären. Seine fortdauernde Liebe zur Natur und zum Sport aber hat ihm seine Lebendigkeit erhalten, die ihm die Anstrengungen seiner zahlreichen weiten Reisen und sein großes Arbeitspensum noch immer mit fast jugendlichem Elan zu meistern erlauben. Im Laufe seines Lebens sind nicht nur Anforderungen auf dem Gebiet der reinen Forschung und Lehre an ihn herangetreten, sondern auch wirtschaftliche und verwaltungstechnische Probleme waren in reichem Maße zu lösen. Er kennt aus den Jahren bis 1938 die maßgebenden Persönlichkeiten der chemischen Industrie und Forschung in Europa und aus seiner späteren Tätigkeit einen gleichen Personenkreis in USA.

So ist er allein durch diese Tatsache wie kaum ein anderer prädestiniert, ein sich so rasch entwickelndes Wissensgebiet, die Physik und Chemie der Hochpolymeren, international zu organisieren und zusammenzufassen. Sein Vortragstalent und sein Wiener Charme helfen ihm hierbei ebenso wie seine große Gabe, die Begeisterung für ein Gebiet auf andere zu übertragen. Möge ihm noch eine lange Zeit fruchtbarer und erfolgreicher Tätigkeit beschieden sein!

F. H. Müller, Marburg/Lahn.

Aus dem Zoologischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

Änderung des Kreuzungswinkels von Filmtextur durch plastische Deformation und Quellung und der begleitende Wandel der Doppelbrechung

Unterrichtsversuche an Suprotherm

Von W. J. Schmidt

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 6. August 1955)

In der Systematik der Geltexturen versteht man unter „Film" eine solche, deren aus Fadenmolekeln gebündelte Molekelstränge zwar alle in einer Ebene (Fläche des Filmes) verlaufen, aber um eine darin gelegene Orientierungsachse streuen. Bei konstantem Streuwinkel α (zwischen 0° und 90°) überkreuzen sich die Molekularstränge unter dem Kreuzungswinkel 2α, der von der Orientierungsachse halbiert wird.

Filmtextur entsteht, wenn ein Gel von wirrem Aufbau gleichzeitig oder nacheinander Druck und einem dazu senkrechten Zug unterworfen wird, wie es z. B. im Kalandervorgang bei der Herstellung von „Folien"[1]) geschieht: beim Durchgang des Materials zwischen den Walzenpaaren werden die Molekularstränge in die Fläche des künftigen Filmes hineingedrängt und beim Übergang von einem zum anderen Walzenpaar unterliegen sie einem Zuge senkrecht zu den Walzenachsen, so daß in der Laufrichtung der Folie eine Orientierungsachse sich ausbildet.

Zur Polisarisationsoptik von Filmen sei an folgendes erinnert (W. J. Schmidt 1941): Filme sind optisch anisotrop, und zwar setzt sich im gequollenen Zustand ihre Doppelbrechung aus Eigen- und aus Textur-(Form-)Doppelbrechung zusammen; im entquollenen Zustand liegt nur die erste vor. Die Eigendoppelbrechung beruht auf der raumgittermäßigen Ordnung der Fadenmolekeln in den Molekelsträngen, die Formdoppelbrechung darauf, daß der gequollene Film einen Wienerschen Mischkörper aus zwei Komponenten — den Molekelsträngen und der Imbibitionsflüssigkeit — von verschiedener Brechzahl darstellt. Die Doppelbrechung ist grundsätzlich zweiachsig, und zwar steht die Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Fläche, den Kreuzungswinkel halbierend; bei Aufbau aus positiv einachsigen Molekelsträngen wirkt der Film positiv in bezug auf die Orientierungsachse, die spitze Mittellinie ist, während die negative stumpfe Mittellinie senkrecht auf der Filmfläche austritt. Die Lage der beiden optischen Achsen ist strukturell dadurch gekennzeichnet, daß in diesen beiden Richtungen der Kreuzungswinkel, auf die Objekttischebene projiziert, rechtwinklig erscheint. Die Stärke der Doppelbrechung eines Filmes steigt mit der Abnahme des Kreuzungswinkels, weil dann die Filmtextur mehr und mehr der Paralleltextur sich nähert, welche die maximale Doppelbrechung unter allen Geltexturen darbietet. Paralleltextur ist einachsig mit der optischen Achse nach der Länge der Molekelstränge, wobei das Vorzeichen der optischen Achse mit dem der Molekelstränge übereinstimmt. Ob bei einem gegebenen Film die Molekelstränge unter konstantem Winkel streuen oder aber innerhalb eines „maximalen", für den sich ein optisch gleich wirksamer „mittlerer" Streuwinkel errechnen läßt (s. Frey-Wyssling 1953), ist aus der Polarisationsoptik nicht zu entnehmen; hierzu sind vielmehr morphologische oder röntgenographische Kriterien nötig.

Wird ein Film plastisch gedehnt, so ist bei Zug in der Orientierungsachse zu erwarten, daß der Kreuzungswinkel der Molekelstränge stetig kleiner wird, bis schließlich Paralleltextur vorliegt (Abb. 1a bis c). Zug senkrecht zur Orientierungsachse dagegen vergrößert den Kreuzungswinkel, führt am Ende aber auch zu Paralleltextur, jedoch mit der Orientierungsachse senkrecht zu der ursprünglichen (Abb. 1d bis g).

Nach dem oben über die Optik von Film- und Paralleltextur Gesagten ist es selbstverständlich, daß solche plastische Deformation eine Änderung der Polarisationsoptik herbeiführt. Wie sie sich im

[1]) Der Ausdruck „Folie" wird hier im Sinne der Technik gebraucht, die darunter blattartige Gebilde versteht (z. B. Zinnfolie), ohne Rücksicht auf ihren Feinbau; in der Systematik der Geltexturen dagegen bedeutet „Folie" Streuung der Molekularstränge in einer Ebene nach allen Richtungen.

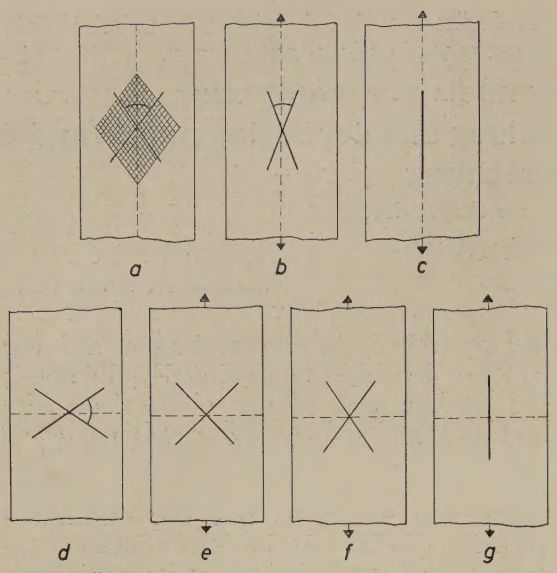


Abb. 1. Änderung des Kreuzungswinkels (∢) der Molekelstränge eines Filmes durch Zug, und zwar a, b, c parallel, d, e, f, g senkrecht zur Orientierungsachse (gestrichelt)

einzelnen vollzieht, läßt sich schön verfolgen an der von der Firma Kalle & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich, hergestellten Suprotherm-Folie (Dicke 0,15 mm) (welche die Firma F. Soennecken in Bonn zu „Sichtmappen" Nr. 550 im Dinformat A4 verwendet, die in jeder Papierhandlung um ein geringes zu kaufen sind). Diese aus einem weichmacherfreien Polyvinylchlorid bestehende leicht milchig getrübte, aber doch noch gut durchsichtige Folie ist äußerst zäh, läßt sich bei ungeschädigter gerader Kante selbst durch kräftiges Ziehen mit beiden Händen weder dehnen noch zerreißen. Sie zeigt im durch- und im auffallenden Licht gelegentlich eine feine Parallelstreifung auf den beiden Oberflächen, welche der Richtung senkrecht zu den Walzenachsen im Kalander entspricht, also die Orientierungsachse abgibt, und nach Mitteilung der Firma Kalle & Co. wahrscheinlich beim Anlaufen des Kalanders durch feine Staubteilchen auf den Walzen verursacht wird.

Die Suprotherm-Folie weist die Eigenschaften eines aus positiven Molekelsträngen bestehenden Filmes auf: Sie löscht in Flächenansicht sehr gleichmäßig zwischen gekreuzten Polars längs der genannten Parallelstreifung aus und wirkt positiv in bezug auf diese Richtung. Ihr Gangunterschied (Γ) betrug bei der benutzten Probe 125 mμ (Polarisationsfarbe Weiß I); daraus und aus der Dicke (d = 0,15 mm) ergibt sich die Doppelbrechung Γ/d zu 0,0008. Konoskopisch erscheint in Flächenansicht der Folie ein negativ zweiachsiges Interferenzbild mit der Achsenebene parallel der Orientierungsachse. Die Achsenaustritte lassen sich mit einem Objektiv der numerischen Apertur 0,95 nicht mehr erfassen, so daß also die auf der Filmfläche senkrecht stehende negative Mittellinie im stumpfen Achsenwinkel austritt, während die spitze positive Mittellinie in die Orientierungsachse fällt. Ob es sich bei der Doppelbrechung der Suprotherm-Folie nur um Eigen- oder auch um Texturanisotropie handelt (das erste ist bei dem stark entquollenen Zustand der Suprotherm-Folie sehr wahrscheinlich), braucht in diesem Zusammenhang nicht näher geprüft werden, weil bei Filmen aus positiven Molekelsträngen für beide Arten von Doppelbrechung die Indicatrixachsen hinsichtlich Lage und relativer Größe übereinstimmen, so daß also die Polarisationsoptik für die Textur- und die Eigendoppelbrechung qualitativ sich gleich verhält (W. J. Schmidt 1941). Wie sich aus morphologischen Anzeichen ergibt, kreuzen sich die Molekelstränge unter einigermaßen konstantem Winkel (s. u.).

Da die Suprotherm-Folie sehr zäh ist, läßt sie sich in größeren Stücken nicht ohne weiteres plastisch verformen, wohl aber als Streifen von 2 bis 3 mm Breite und etwa 150 mm Länge. Schneidet man sie mit der Schere einmal parallel, das andere Mal

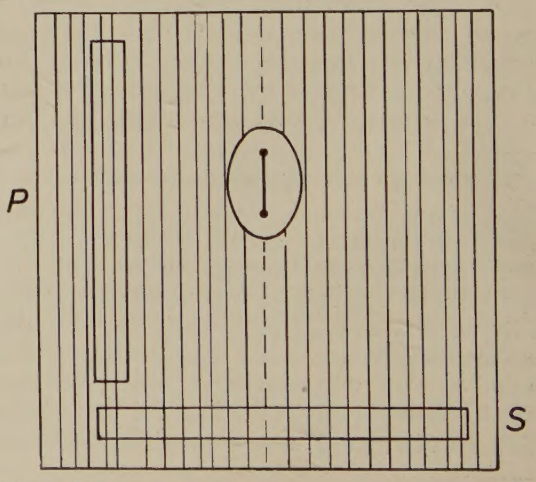
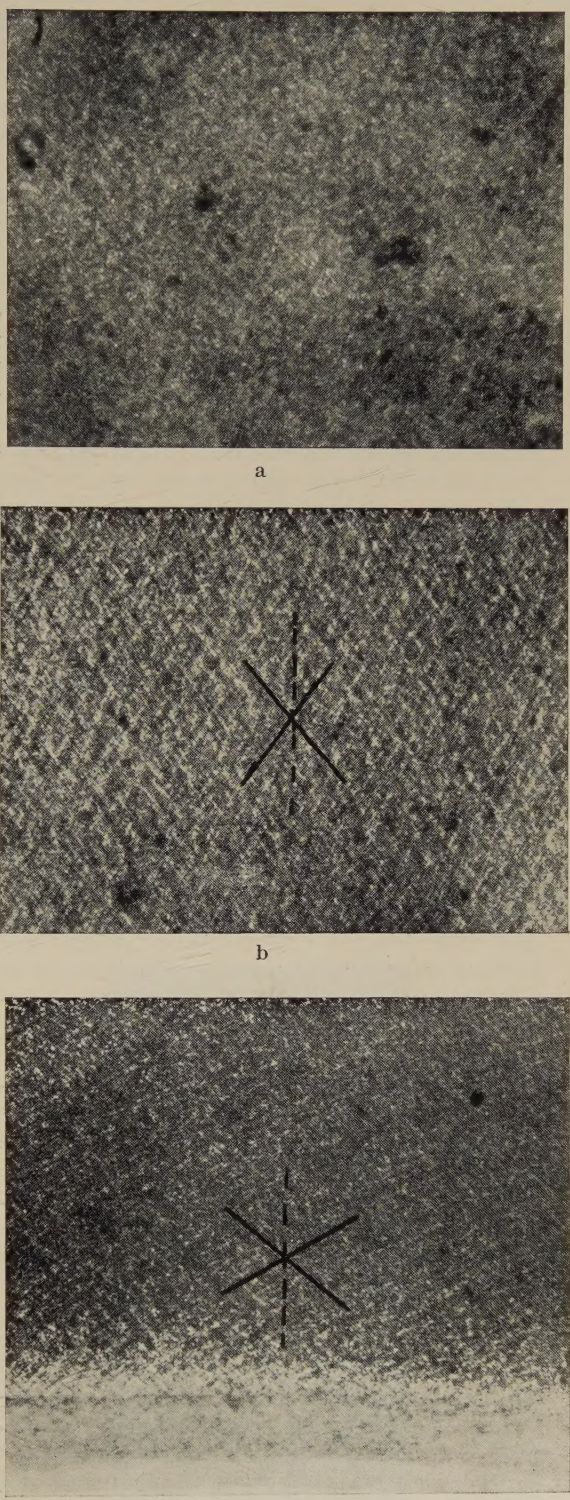


Abb. 2. Schema zum Herausschneiden der P-Streifen — parallel — und der S-Streifen — senkrecht — zur Orientierungsachse (gestrichelt); durch Indexellipse Vorzeichen der Doppelbrechung angegeben; Ebene der optischen Achsen darin durch zwei Punkte gekennzeichnet

senkrecht zur Orientierungsachse (Abb. 2), bzw. — wenn diese an der Folie nicht direkt erkennbar sein sollte — parallel und senkrecht der großen und der kleinen Achse der wirksamen Indexellipse, die in bekannter Weise im Polarisationsmikroskop zu ermitteln sind, so wirkt Zug nach der Länge an Streifen der ersten Art (P-Streifen) in Richtung der Orientierungsachse, an Streifen der zweiten Art (S-Streifen) senkrecht dazu[2]).

Plastische Verformung der Streifen läßt sich in zweierlei Art erreichen. Wickelt man die beiden Enden eines Streifens um die Zeigefinger und spannt ihn kräftig mit beiden Händen an, so reißt er plötzlich quer durch. Die wieder aneinander gelegten Hälften lassen erkennen, daß in beiden Fällen der Streifen in einem Bereich von wenigen Millimetern um die Rißstelle herum sich verschmälert hat, ähnlich wie man das bei Versuchen im Dehnungsapparat (W. J. Schmidt 1934) im Vergleich der eingespannten Enden zu dem gedehnten Abschnitt beobachten kann. Die begrenzte Verschmälerung an unseren Filmstreifen besagt also, daß nur im Bereich der Rißstelle gedehnt wurde, während der Streifen im übrigen von der Anspannung unbeeinflußt blieb, wofür auch die hier unveränderte Optik (s. u.) spricht; die Festigkeit des angrenzenden Materials ersetzt also gleichsam die Backen des Dehnungsapparates. Gelegentlich treten auch kleine gedehnte Stellen in den Streifen auf, ohne daß es zum Zerreißen kommt.[3])

Die so gewonnenen P- und S-Streifen zeigen schon dem unbewaffneten Auge einen bemerkenswerten Unterschied; die P-Streifen (parallel der Orientierungsachse) bleiben in ihrer ganzen Ausdehnung hin-



a

b

c

Abb. 3. Suprotherm-Folie im Phasenkontrastmikroskop a) unbeansprucht, b) S-Streifen nach Zugbeanspruchung mit hervortretendem (spitzem) Kreuzungswinkel der Molekelstränge, c) S-Streifen gedehnt, spitzer Kreuzungswinkel senkrecht zur Orientierungsachse (gestrichelt); 370 : 1

[2]) Es mag darauf hingewiesen werden, daß P- und S-Streifen an ihren Schnitträndern oft Umkehr des Vorzeichens darbieten, als Folge der plastischen Deformation durch die Scherenwirkung. — F. H. Müller (1941) bemerkt, daß man bei einer ausgereckten Polyvinylchloridfolie den Unterschied von Längs- und Querfestigkeit am unterschiedlichen Widerstand deutlich fühlen kann, den sie einem Zerschneiden mit der Schere entgegensetzt. Entsprechend verhält es sich auch beim Suprotherm-Film im fabrikationsfertigen Zustande: der Widerstand beim Zerschneiden ist längs der Orientierungsachse geringer als senkrecht dazu; auch das dabei entstehende Geräusch ist in letzter Richtung stärker, mehr an Knattern erinnernd.

[3]) K. Jäckel (1954) hat den Verstreckungsvorgang genau geschildert; er betrachtet die Kaltverstreckung als sukzessive partielle Erweichung des Materials, die ein ortlich viskös-elastisches Verhalten ermöglicht.

sichtlich der Durchsichtigkeit unverändert; die S-Streifen aber bieten in einer etwa 1 bis 2 mm breiten Zone am Rißrande eine weißliche Trübung dar; der äußerste Rand unmittelbar am Riß freilich ist klar. Untersuchung der Trübung an S-Streifen unter dem Mikroskop ergibt folgendes: Während die Suprotherm-Folie unbeansprucht im gewöhnlichen Durchlicht und auch im Phasenkontrast eine Art verworrene Punktierung oder Körnung zeigt (Abb. 3a), tritt bei den S-Streifen nahe der Rißstelle, und zwar schon vor dem getrübten Bereich, also noch im ungedehnten und optisch nicht veränderten Material, eine feine etwas unregelmäßige Kreuzstreifung hervor (Abb. 3b), die von der Orientierungsachse halbiert wird. Offenbar hat sich eine Lockerung der Textur vollzogen, welche die Anordnung der Molekelstränge verrät; diese streuen unter einem Winkel von etwa 75°.

Im getrübten Bereich aber ändert sich der Kreuzungswinkel mit der Dehnung, und zwar so, daß der spitze Winkel, der ursprünglich um die Parallelstreifung des Filmes lag, jetzt senkrecht dazu erscheint (Abb. 3c). Dieser Vorgang muß über einen Zustand rechtwinkliger Kreuzung gehen (vgl. Abb. 2), jedoch ist dieser im Mikroskop nicht deutlich zu erfassen.

Offenbar beruht die Trübung auf dem Auftreten kleinster vermutlich lufthaltiger Hohlräumchen: sie verschwindet nämlich allmählich, wenn man die gedehnten S-Streifen in Canadabalsam einlegt, weil dieser in die Hohlräumchen eindringt und sie erfüllt. Das Fehlen der Trübung am äußersten Rande der Rißstelle aber hängt damit zusammen, daß hier die Molekelstränge wieder aufeinandergepreßt (vgl. Abb. 1) und die Hohlräumchen geschlossen werden.

Der Kreuzungswinkel der Molekelstränge ist also bei den S-Streifen schon im ungedehnten Gebiet sichtbar zu machen und im gedehnten läßt sich beobachten, daß Zug ihn so verändert, wie zu erwarten war (vgl. Abb. 1 e bis f). Auch bei P-Streifen muß sich der Kreuzungswinkel mit der Dehnung ändern; jedoch tritt keine Lockerung der Textur ein, weil der Kreuzungswinkel sich verkleinert und dadurch die Molekelstränge aufeinander gepreßt werden (vgl. Abb. 1b). In der Optik aber kommt die Änderung des Kreuzungswinkels bei P- und S-Streifen zum Vorschein (s.u.).

Während die beschriebenen Zerreißpräparate den Vorzug besitzen, den Kreuzungswinkel der Molekelstränge hervortreten zu lassen, weisen sie den Nachteil auf, daß die plastische Dehnung nur über einen schmalen Bereich erfolgt. Hält man aber die Suprotherm-Folie ungefähr 20 cm über eine kleine Bunsenflamme, und zwar so mit beiden Händen, daß nur eine mittlere Strecke von etwa 1 bis 2 cm der Erwärmung ausgesetzt wird, während die anschließenden Teile des Streifens, im Innern der Hände befindlich, davor geschützt werden, so erweicht das Material, und man kann den Streifen plastisch um einige Zentimeter dehnen; ein Durchreißen des Streifens ist zu vermeiden, weil sonst die Enden an der Rißstelle sich verkrümmen. Solche thermisch ausgereckten Streifen eignen sich besonders für die konoskopische Untersuchung der Polarisationsoptik.

Die Polarisationsoptik der beiderlei Streifen — die nach Einbettung in Canadabalsam zu untersuchen ist — zeigt im gedehnten Zustande kennzeichnende Unterschiede. Betrachten wir zunächst die P-Streifen. Bei ihnen ist die Doppelbrechung unter Erhaltung des positiven Vorzeichens beträchtlich erhöht: zeigte z. B. ein P-Streifen im unbeanspruchten Teil Weiß I, so steigerte sich im gedehnten Gebiet die Polarisationsfarbe — trotz der Abnahme der Schichtdicke — gegen die Rißkante hin stetig über Gelb, Orange, Rot I oft bis Blau II, um dann am äußersten Rande wieder abzufallen und zwar infolge der hier bestehenden starken Verdünnung des Filmes; jedoch erweist selbst hier der Gangunterschied sich oft merklich höher als im unbeanspruchten Zustande.[4])

Diese Steigerung der Doppelbrechung der P-Streifen bei der Dehnung beruht darauf, daß mit der Verkleinerung des Kreuzungswinkels die Filmtextur mehr und mehr in Paralleltextur übergeht (Abb. 4): Das zweiachsige Interferenzbild des unbeanspruchten Filmes (*a*) wandelt sich schrittweise in ein einachsiges Interferenzbild mit der positiven optischen Achse parallel der Dehnungsrichtung (*c*); die beiden optischen Achsen des

[4]) Müller u. Jäckel (1955b) stellten fest, daß bei Kaltverstreckung eines Polyamidstreifens dessen rechteckiger Querschnitt hantelartig wird, also die Schichtdicke am Rande zunimmt; dabei steigt hier die Doppelbrechung als Folge verbesserter Ordnung. Ich konnte bei Warmverstreckung von Suprotherm an einem S-Streifen einmal Steigen des Gangunterschiedes am Rande auf Blau II beobachten, während die Mitte Rot I zeigte.

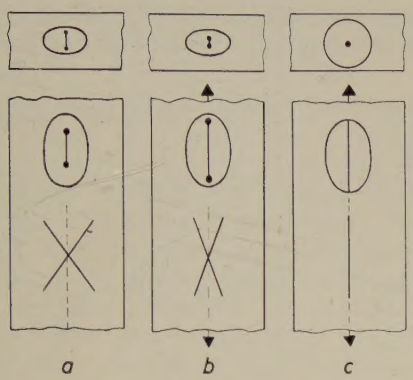


Abb. 4. Schema für die Änderung der Optik der Suprotherm-Folie beim Dehnen eines P-Streifens, unten in Flächenansicht, oben im Querschnitt; a) unbeanspruchter Zustand, b) im Beginn der Dehnung, c) bei maximaler Dehnung (Übergang in Paralleltextur). Die optischen Achsen nähern sich im spitzen Achsenwinkel bis zur Verschmelzung.

Filmes nähern sich der spitzen Mittellinie und fallen schließlich in dieser zusammen (Abb. 4a bis c, oben).

Von einem gewissen Reckungsgrade ab liefert nämlich die Flächenansicht des Filmes bei dessen Normallage im Konoskop ein verwaschenes Kreuz mit dunklen Balken, das das Sehfeld fast ganz erfüllt. Beim Drehen des Objekttisches öffnet es sich in der Dehnungsrichtung (optischen Achse der Paralleltextur). Zugleich tritt in der Öffnung die Polarisationsfarbe hervor, welche die betreffende Objektstelle bei orthoskopischer Untersuchung darbietet. Wählt man an dem unter + 45° orientierten Streifen eine Stelle mit Rot I, so erscheint am Rande des konoskopischen Sehfeldes unter + 45° Gelb I, unter − 45° Blau II. Für die erste Diagonalrichtung nimmt mit der steigenden Schräge der Strahlen gegen die optische Achse (= Länge des Streifens) nach dem Rande des konoskopischen Sehfeldes hin die Doppelbrechung ab, während die vom Licht durchlaufene Schichtdicke ansteigt; beide Faktoren wirken sich bei dem vorliegenden Objekt so aus, daß die Abnahme der Doppelbrechung im Übergewicht bleibt und also in der Diagonale + 45° am Rande des Konoskopfeldes der Gangunterschied auf Gelb I absinkt; für die Diagonalrichtung − 45° aber bleibt die Doppelbrechung unbeeinflußt von der Schräge des Lichteinfalles, da dieser stets senkrecht der optischen Achse erfolgt; aber auch hier nimmt die wirksame Schichtdicke gegen den Rand des Konoskopbildes zu, was Steigen der Polarisationsfarbe nach sich zieht.

Bei den S-Streifen sind die durch Dehnung hervorgerufenen optischen Erscheinungen verwickelter. Man beobachtet nämlich orthoskopisch zwischen gekreuzten Polars am diagonal liegenden Objekt einen dunklen Querstreifen — ich will ihn Grenzstreifen nennen —, der das gedehnte von dem ungedehnten Gebiet trennt (Abb. 5). Prüfung mit der Gipsplatte Rot I zeigt, daß das gedehnte Gebiet sein Vorzeichen gewechselt hat, also jetzt positiv zur Länge wirkt. Der Grenzstreifen scheidet also positives vom negativen Gebiet. Während nun die Achsenebene im ungedehnten Gebiet quer zur Streifenlänge steht (Abb. 6a), erweist das Konoskop ihre Orientierung im gedehnten parallel dazu (Abb. 6c). Ein Vergleich der Teilfiguren a bis c in Abb. 6 läßt erkennen, daß die Umkehr des Vorzeichens so erfolgen muß, daß die optischen Achsen im stumpfen Achsenwinkel sich bis zum Verschmelzen nähern und dann wieder auseinandertreten (*c*) — unter 90° zur alten Achsenebene. Damit liegt die Textur vor, die in Abb. 4b bei den P-Streifen erreicht ist, und bei weiterer Dehnung kommt es also bei den S-Streifen wie dort zur Ausbildung optischer Einachsigkeit, zur Entstehung von Paralleltextur mit der posi-

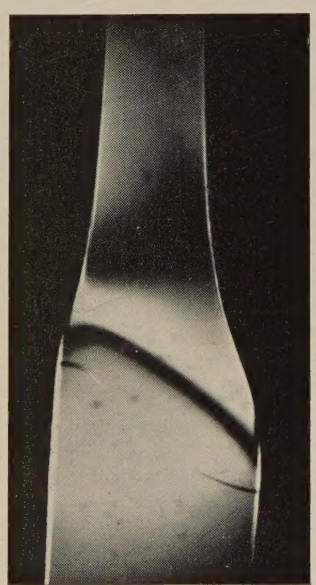


Abb. 5. Suprotherm-Folie, S-Streifen, unter Erwärmung gedehnt, unten das unbeanspruchte negativ zur Streifenlänge wirkende Gebiet, oben das gedehnte positive, beide durch dunklen Grenzstreifen getrennt. Pol. ×, 18 : 1

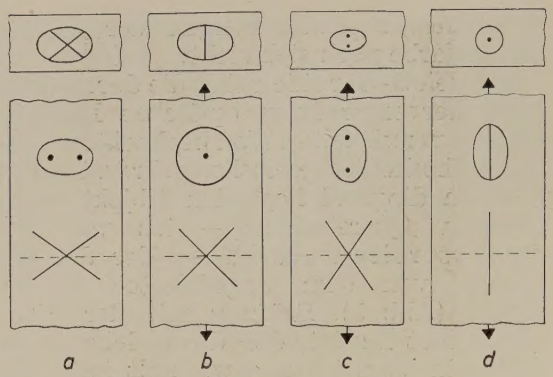


Abb. 6. Schema für die Änderung der Optik der Suprotherm-Folie bei Dehnen eines S-Streifens, unten Flächenansicht, oben Querschnitt; a) unbeansprucht, b) gedehnt, Kreuzungswinkel = 90°, c) bei weiterer, d) bei maximaler Dehnung. Die optischen Achsen nähern sich zunächst in der stumpfen Mittellinie bis zum Verschmelzen (b) und gehen dann wieder rechtwinkelig zur alten Achsenebene auseinander (c), um schließlich in der spitzen Mittellinie zusammenzufallen (d)

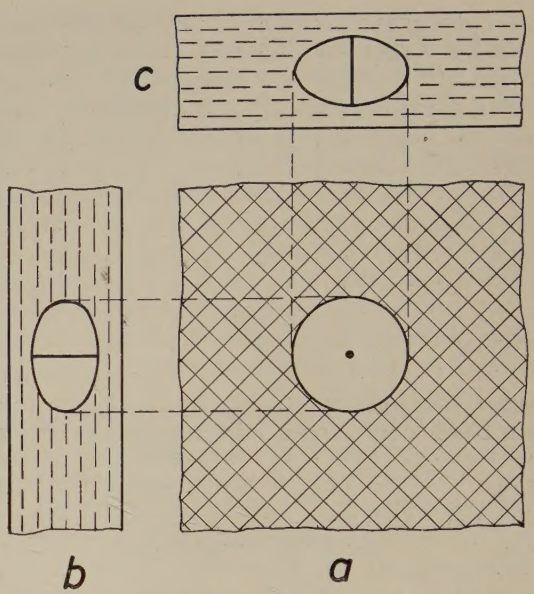


Abb. 7. Kreuzung der Molekelstränge unter 90°. Kreuzgitterfolie, negativ einachsig mit der optischen Achse senkrecht zur Fläche

tiven optischen Achse in der Dehnungsrichtung.[5])

Der Wandel des Vorzeichens, der mit der Umkehr des Kreuzungswinkels (s. S. 4, Abb. 1) Hand in Hand geht, muß sich theoretisch über ein einachsiges Zwischenstadium (Abb. 6b) mit negativer optischer Achse senkrecht zur Filmfläche vollziehen, für das der Kreuzungswinkel 90° beträgt. In diesem Falle nämlich (Abb. 7) verliert die Textur für die Flächenansicht ihre Eigendoppelbrechung, weil die Stränge durch ihre rechtwinkelige Kreuzung sich kompensieren, ihre Formdoppelbrechung, weil die Textur auf der Fläche isometrisch ist. Auf dem Querschnitt der Textur aber (Abb. 7b, c) bleibt optische Anisotropie bestehen, weil hier sowohl die Eigendoppelbrechung der Stränge zur Geltung kommt, als auch die Textur anisometrisch ist; und zwar steht die wirksame Indexellipse (bei positiven Strängen) auf dem Querschnitt mit ihrer großen Achse parallel der Fläche. Aus der Vereinigung der Indexflächen auf den in Abb. 7 dargestellten Ansichten ergibt sich als Indicatrix ein abgeplattetes Rotationsellipsoid, d.h. negative optische Achse senkrecht zur Fläche. Eine solche Textur ist also kein Film mehr, sondern eine Abart der Folie im optischen Sinne (s. Anmerkung 1, S. 3), die ich Kreuzgitterfolie nennen möchte.

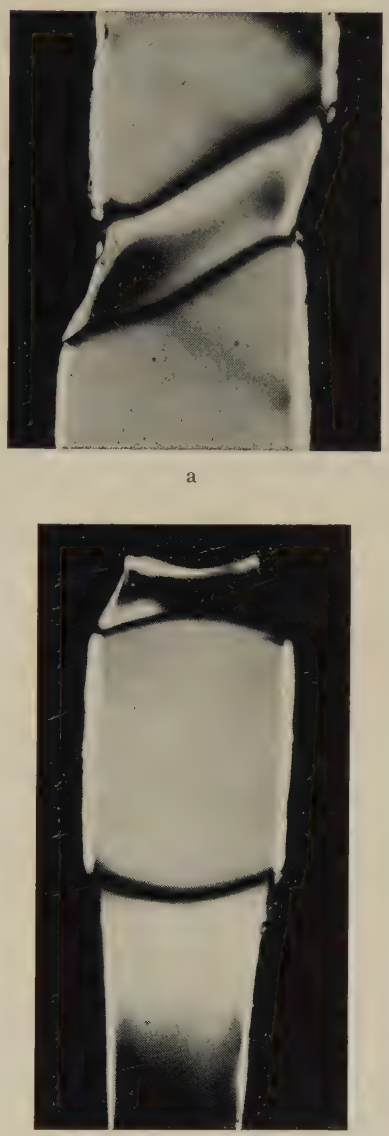
Dieses optisch einachsige Gebiet der S-Streifen sollte unter allen Azimuten zwischen gekreuzten Polars dunkel bleiben, weil die optische Achse senkrecht zur Fläche austritt. Das ist aber nie der Fall; vielmehr hellt der Grenzstreifen bei etwas größerer Abweichung von der Diagonallage auf. Es müssen also hier Störungen in der Textur bestehen, die sich im einzelnen nicht aufklären ließen.

Es mag noch erwähnt werden, daß sich manchmal ohne Zerreißen in S-Streifen bei Zimmertemperatur gedehnte Gebiete ausbilden: Dann erscheinen zwischen negativen ungedehnten Abschnitten positive Querbänder von wechselnder Breite, beiderseits von einem deutlichen Grenzstreifen eingefaßt (Abb. 8a). Auch der umgekehrte Fall findet sich, daß nämlich ein ungedehntes negatives Gebiet inmitten gedehnten Materials erhalten bleibt und wiederum durch dunkle Grenzstreifen von diesen sich absetzt (Abb. 8b). Dabei weisen gleich-

[5]) Müller u. Jäckel (1955a) haben Mehrfachreckung (redrawing) als Kaltverstreckung an Polyamidfolien vorgenommen. Die eine Probe lag aus der Fabrikation in verstrecktem Zustande vor, die andere, mit Weichmacher, war praktisch unorientiert. Diese letzte zeigte mit zunehmender Zahl der Umreckungen Steigen der Doppelbrechung bis zu einem Maximum — bei der 10. Umreckung — anschließend geringe Senkung. Die orientierte Probe ohne Weichmacher dagegen ergab im ganzen ein Absinken der Doppelbrechung mit schwach ausgeprägtem Anstieg bei der 10. Umreckung. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Lenné's (1954) Beobachtung, daß bei der gleichen Zahl 10 von Umreckungen das Röntgendiagramm eine Aufspaltung in Sicheln zeigt.

mäßig ausgebildete Grenzstreifen ihre Konvexität stets dem positiven, gedehnten Bereich zu.

Umkehr des Kreuzungswinkels, begleitet von Wechsel des optischen Vorzeichens, läßt sich auch durch Quellen der Suprotherm-Folie erreichen[6]). Bringt man ein quadratisches Stück derselben — Seiten parallel den Schwingungsrichtungen! — etwa auf eine halbe Stunde in Chloroform, so ist es unter Erweichen rechteckig geworden (Abb. 9a); dabei liegt die längere Kante stets senkrecht zur Orientierungsachse. So lieferte ein Quadrat 50 × 50 mm ein Rechteck von 56 × 75 mm, d. h. parallel der Orientierungsachse beträgt die Quellung rund 10%, senkrecht dazu aber 50%; sie ist also ausgesprochen anisometrisch, wie das im Hinblick auf Filmtextur zu erwarten ist. Ein kreisförmiges Stück der Folie wird bei einem solchen Quellungsversuch elliptisch mit der großen Achse senkrecht zur Orientierungsachse (Abb. 9b); die Radien der Ellipse geben die Größe der Quellung in den verschiedenen Richtungen an[7]). Verdunsten des Chloroforms aus einer gequollenen Folie ruft alsbald Entquellung hervor; nach einigen Stunden ist die Ausgangsform nahezu wieder erreicht. So maß das oben genannte rechteckige Stück, das aus einem quadratischen von 50 mm hervorgegangen war, nach dem Entquellen 45 × 55 mm. Im gequollenen Zustande besteht vorzügliche elastische Dehnbarkeit: P-Streifen lassen sich gleich einem Kautschukband auf etwa das dreifache der Ausgangslänge bringen und ziehen sich dann mit großer Kraft wieder zusammen. Solches Verhalten weist darauf hin, daß die Fadenmolekeln im ursprünglichen Zustand der Folie nicht vollkommen gestreckt sind. Bei den S-Streifen ist die elastische Dehnbarkeit merklich geringer; sie pflegen bei solchen Versuchen zu zerreißen.



a

b

Abb. 8. Suprotherm-Folie, S-Streifen gedehnt, a) Auftreten eines positiven Querbandes im negativen Streifen, 44 : 1, b) Verbleiben eines ungedehnten negativen Gebietes im gedehnten (positiven) Bereich, Pol. ×, 35 : 1

Nach dem Gesagten versteht sich, daß P-Streifen (Abb. 9c, d) durch Quellung wesentlich Verbreiterung erfahren, S-Streifen (Abb. 9e, f) aber Verlängerung, d. h. die Quellung wirkt sich so aus, als ob P-Streifen in der Quere, S-Streifen in der Länge ausgereckt würden. In beiden Fällen (ja stets) vergrößert also Quellung den spitzen Kreuzungswinkel, und zwar, wie zeichnerische Konstruktion lehrt, in solchem Maße, daß er in einen stumpfen Winkel übergeht. Mit solcher Quellung ist

[6]) Quellung wirkt als „Entreckung", d. h. setzt einen Teil der Kräfte in Freiheit, die bei der Herstellung der Folie Streckung und Ordnung der Molekelstränge herbeiführte, die dann durch die Entquellung fixiert wurde. Da begrenzte Quellung der Folie nicht zu Unordnung führt, sondern zur Entstehung einer neuen Ordnung, muß man annehmen, daß zwischen den Strängen Querbindungen entstanden oder von jeher vorhanden waren, die, wenigstens zunächst, nicht gelöst werden können.

[7]) Es sei hier an Versuche F. H. Müller's (1941) erinnert: zeichnet man auf einem gereckten Film mit Tinte Kreise und erwärmt ihn bis oberhalb des Erweichungspunktes, so werden diese zu Ellipsen deformiert.

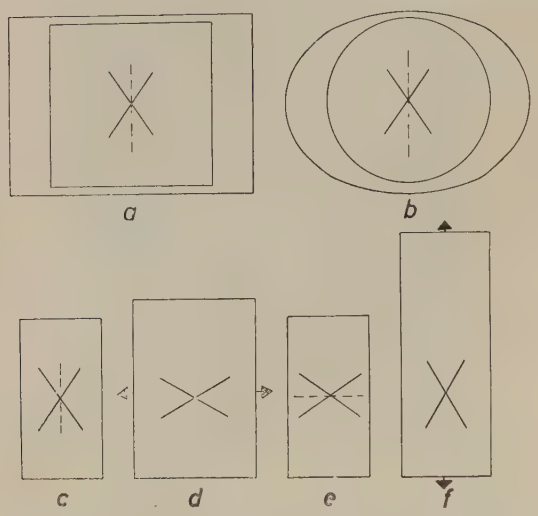


Abb. 9. Schema für die Umkehr des Kreuzungswinkels unter Wechsel des optischen Vorzeichens durch Quellung der Suprotherm-Folie in Chloroform, a) anisotrope Quellung eines quadratischen, b) eines kreisförmigen Stückes des Filmes; c), d) Verhalten eines P-Streifens, e), f) eines S-Streifens bei der Quellung.

also Umkehr des optischen Vorzeichens zu erwarten.

Bringt man einen etwa 5 mm langen und 1 mm breiten P-Streifen in den Ausschliff eines Objektträgers, legt ein Deckglas auf und füllt den Hohlraum zwischen beiden mit Chloroform, so lehrt die Beobachtung mit dem Polarisationsmikroskop unter Verwendung der Gipsplatte Rot I folgendes (Abb. 10a bis c): Alsbald beginnt der P-Streifen an den Längskanten sein Vorzeichen umzukehren, so daß schmale negative Rahmen das positive Mittelfeld seitlich einfassen. Ohne Gipsplatte sieht man die Gebiete gegensätzlichen Vorzeichens durch eine scharfe dunkle, unter allen Azimuten sich erhaltende Linie geschieden; sie stellt offenbar das auf Seite 8 erörterte negativ einachsige Übergangsgebiet mit der optischen Achse senkrecht zur Filmfläche dar, die Kreuzgitterfolie; hier kommt sie klar zur Ausbildung, weil die Umordnung durch Quellung schonender vor sich geht als durch Ausrecken mit oder ohne thermische Hilfe.

Nach dem Gesagten möchte man zunächst glauben, nur an den Längskanten des Streifens dringe Chloroform ein — was nicht außerhalb jeder Möglichkeit wäre, weil an den beiderlei Kanten die Filmtextur in unterschiedlicher Art angeschnitten vorliegt. Eine geringe Senkung der positiven Doppelbrechung an den Endkanten des Streifens kündet aber auch hier Quellung, Ausbildung eines Rahmens an, wofür auch die eigenartige diagonale Abschrägung spricht, unter der Längs- und Querrahmen an den Ecken zusammenstoßen. Beiderlei Kanten quellen also, aber die Endkanten nicht ausreichend, um das Vorzeichen umzukehren. Der Grund für diesen auffälligen Unterschied liegt darin, daß beim P-Streifen das quellende Material an den Längsseiten ohne Schwierigkeit senkrecht zum Streifen abgeschoben wird, weil das anstoßende noch ungequollene Material einer Bewegung in solcher Richtung keinen Widerstand entgegensetzt. An den Endkanten aber muß bei der Quellung das Material parallel seiner Unterlage verschoben werden, um der Ausdehnung in der Quere nachzukommen; einer solchen Bewegung aber widerstrebt das anstoßende noch nicht gequollene Material. Infolgedessen entsteht an den Endkanten eine Spannung, welche die Breite des Streifens zu vergrößern strebt.

Nachdem die negativen Rahmen sich ausgebildet haben und nur mehr langsam sich verbreitern, treten plötzlich und an Zahl zunehmend im Mittelfeld des P-Streifens feine Längssprünge auf, die unter dem gequollenen Rahmen der beiden Endkanten beginnen und immer mehr auswachsen, sich dabei auch verzweigen und miteinander in Verbindung treten können, wobei der kreuzstreifige Aufbau der Folie zum Ausdruck kommt. Offensichtlich ist die Entstehung der Sprünge auf den Ausgleich der oben erörterten Spannung zu beziehen, welche an den Querkanten besteht. An diesen Sprüngen nun dringt das Chloroform von der Fläche in den Film ein, und daher kehrt sich das Vorzeichen der Doppelbrechung in der unmittelbaren Nähe der Sprünge rasch um, so daß sich Stränge ausbilden, von gegensätzlichem Vorzeichen wie das Mittelfeld im übrigen. Indem diese Stränge an Zahl und Breite zunehmen, wandelt schließlich das Mittelfeld sein Vorzeichen im ganzen; jedoch bleiben die Stränge noch lange durch stärkere Doppelbrechung darin kenntlich. Schließlich beginnt die Doppelbrechung des Präparates zu sinken, so daß sich die geschilderten Erscheinungen allmählich verwischen.

Wird der gleiche Versuch mit S-Streifen gemacht (Abb. 10d bis f), so vollzieht sich die Umkehr des Vorzeichens zunächst an den Endkanten des Streifens; hier bilden sich jetzt die Rahmen aus, die durch eine scharfe dunkle Linie von dem negativen

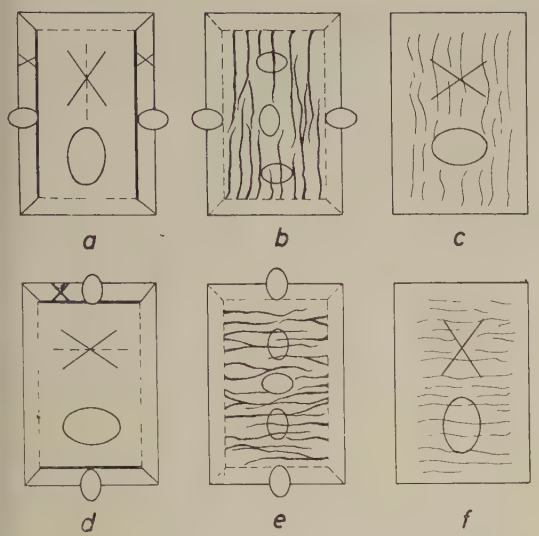


Abb. 10: a, b, c Umkehr des Kreuzungswinkels und des Vorzeichens bei einem P-Streifen; d, e, f bei einem S-Streifen: Ausbildung der Rahmen an den Kanten und der Stränge im Mittelfeld

Gebiet getrennt sind. Dann erscheinen in diesem die Sprünge und Stränge, am Innenrand der schwach gequollenen Längskanten beginnend und quer im Streifen verlaufend, und schließlich wird der ganze Streifen in der vorher geschilderten Weise positiv doppelbrechend zur Länge.

Im Gegensatz zum Reckversuch besteht beim Quellen kein grundsätzlich verschiedenes Verhalten zwischen P- und S-Streifen. Der Vergleich der beiderlei Streifen sichert aber die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Kanten des Streifens.

Es lassen sich von den geschilderten Quellungsversuchen auch Dauerpräparate gewinnen, indem man den Ablauf der optischen Erscheinungen im Polarisationsmikroskop verfolgt und den Streifen auf dem gewünschten Stadium aus dem Chloroform sogleich in Canadabalsam überführt. Jedoch geben derartige Präparate die Schönheit der Polarisationsbilder in Chloroform nur unvollkommen wieder, weil an der optischen Anisotropie im gequollenen Zustande auch Texturdoppelbrechung beteiligt ist und diese durch Imbibition mit Canadabalsam gemäß dessen höherer Brechzahl gesenkt wird.

Da die Deformations- und Quellungsversuche mit der Suprotherm-Folie sich leicht anstellen lassen und orthoskopisch sehr schöne Erscheinungen liefern, so empfehlen sie sich zur Vorführung der Zusammenhänge zwischen Doppelbrechung und Kreuzungswinkel der Filmtextur im Unterricht, sei es in Kursen oder — mittels Projektion — im Hörsaal.

Zusammenfassung

1. Die aus Polyvinylchlorid bestehende Suprotherm-Folie (Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich) besitzt, wie nach dem Herstellungsvorgang zu erwarten, „Filmtextur“: aus optisch positiven Molekelsträngen aufgebaut, ist sie optisch zweiachsig mit der Achsenebene senkrecht zur Fläche und der spitzen positiven Mittellinie parallel der Orientierungsachse, die durch eine zarte Parallelstreifung auf beiden Oberflächen der Folie angezeigt wird. Durch Lockerung der Textur läßt sich erkennen, daß die aufbauenden Molekelstränge unter einem Winkel von rund 75° sich überkreuzen, der von der Orientierungsachse halbiert wird.

2. Schneidet man aus der Suprotherm-Folie Streifen parallel der Orientierungsachse (P-Streifen, positiv zur Länge wirkend und mit längs gestellter Achsenebene) und dehnt sie plastisch, sei es durch Zerreißen bei Zimmertemperatur (Dehnung nur nahe der Rißstelle) oder durch Ausziehen unter Erwärmung, so steigt die Doppelbrechung im gedehnten Gebiet unter Erhaltung des Vorzeichens kräftig an. Konoskopisch zeigt sich, daß die ursprüngliche Zweiachsigkeit in Einachsigkeit mit positiver optischer Achse in Richtung der Dehnung übergeht, indem beide optischen Achsen des Filmes sich der spitzen Mittellinie nähern, bis sie in dieser zusammenfallen.

3. Schneidet man aus der Suprotherm-Folie Streifen senkrecht zur Orientierungsachse (S-Streifen, negativ zur Länge wirkend, mit quergestellter Achsenebene) und dehnt sie in der unter 2 angegebenen Art plastisch, so kehrt sich das optische Vorzeichen um, und die Achsenebene steht dann längs im Streifen. Der Wandel des Vorzeichens muß über optische Einachsigkeit gehen (mit negativer Achse senkrecht zur Fläche); doch treten in der Schicht Störungen der Textur auf, so daß nur in Diagonallage ein dunkler „Grenzstreifen“ zwischen dem ungedehnten negativen und dem gedehnten positiven Gebiet sichtbar ist. Bei weiterer Dehnung geht (wie unter 2) Wandel der Zweiachsigkeit in Einachsigkeit vor sich.

4. Das unterschiedliche optische Verhalten von P- und S-Streifen bei der Dehnung erklärt sich folgendermaßen: Bei den P-Streifen wird durch den Zug der (von der Parallelstreifung halbierte) Kreuzungswinkel der Molekelstränge verkleinert: die Filmtextur geht schließlich in Paralleltextur über. Verkleinerung des Kreuzungswinkels steigert aber die Doppelbrechung eines Filmes, und von allen Geltexturen hat die Paralleltextur die höchste Doppelbrechung. Dehnung von S-Streifen aber vergrößert den Kreuzungswinkel. Ist der Kreuzungswinkel 90° geworden, so tritt Einachsigkeit auf (negative optische Achse senkrecht zur Fläche: Kreuzgitterfolie); bei weiterer Vergrößerung des Kreuzungswinkels aber entsteht wieder Filmtextur, jetzt mit der Achsenebene parallel zur Länge des Streifens. Schließlich geht die zweiachsige Textur (wie unter 2) in Paralleltextur über (Einachsigkeit mit der positiven optischen Achse in der Dehnungsrichtung).

5. Umkehr des Kreuzungswinkels begleitet von Umkehr des optischen Vorzeichens läßt sich auch durch Quellung von P- und S-Streifen in Chloroform erreichen. Die Quellung ist anisometrisch und wirkt sich an den P-Streifen so aus, als ob sie vorwiegend einem Zuge nach der Quere unterlägen, bei den S-Streifen aber einem vorherrschenden Zuge nach der Länge. Der Wandel des Vorzeichens der Streifen vollzieht sich

zunächst an den Kanten parallel zur Orientierungsachse, dann im Mittelfeld, ausgehend von Sprüngen parallel der Orientierungsachse. An den genannten Kanten tritt zwischen den Gebieten gegensätzlichen Vorzeichens ein neutraler Streifen mit Kreuzgittertextur auf.

Schrifttum

1) Frey-Wyssling, A. Submicroscopic morphology of protoplasm. (Amsterdam, Houston, London, New York 1953).
2) Schmidt, W. J., Z. Mikr. **51**, 54–65 (1934).
3) Schmidt, W. J., Kolloid-Z. **96**, 135–147 (1941).
4) Jäckel, K., Kolloid-Z. **137**, 130–162 (1954).
5) Lenné, H. U., Kolloid-Z. **137**, 71–74 (1954).
6) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 138–181 (1941).
7) Müller, F. H. u. K. Jäckel, Kolloid-Z. **142**, 27–30 (1955a).
8) Müller, F. H. u. K. Jäckel, Kolloid-Z. **142**, 30–31 (1955b).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Über das dynamisch-elastische Verhalten hochpolymerer Stoffe

Von Jan Koppelmann

Mit 40 Abbildungen

(Eingegangen am 17. August 1955)

1. *Einleitung und Problemstellung*

Über das mechanische Verhalten hochpolymerer Stoffe besteht bereits ein umfangreiches Schrifttum. Daher sollen im folgenden mechanische Feder-Dämpfungsmodelle, die Aufstellung einer reduzierten Kurve, die Berechnung von Relaxationszeitenspektren oder Retardationszeitenspektren, die Theorie der Gummielastizität, das Platzwechselmodell und die Berechnung von Aktivierungsenergien in ihren Grundzügen ebenso als bekannt vorausgesetzt werden wie die allgemein übliche komplexe Schreibweise der dynamischen elastischen Moduln und die Beziehungen der Elastizitätstheorie für homogene isotrope Körper (1, 4).

Beschränkt man sich auf sinusförmige Wechselbeanspruchungen innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Hookeschen Gesetzes, so dürften bei der Dispersionserscheinung unter anderem folgende Probleme im Vordergrund stehen:

1. Um einen vollen Überblick über das viskoelastische Verhalten eines Stoffes zu gewinnen, müssen die Messungen nicht nur in einem größeren Temperaturbereich, sondern auch in einem sehr weiten Frequenzbereich ausgeführt werden. Darüber hinaus müssen zur Festlegung des elastischen Zustandes eines isotropen Körpers zwei elastische Konstanten und die zugehörigen Verlustfaktoren bekannt sein.

Daher wurde in dieser Arbeit angestrebt, innerhalb eines möglichst großen Frequenzbereiches Meßmethoden für den Schubmodul G, den Elastizitätsmodul E und den Longitudinalwellenmodul L zu entwickeln. Da über den Vergleich verschiedener elastischer Moduln recht wenig bekannt ist, war es eine reizvolle Aufgabe, einmal experimentell nachzuprüfen, ob die bekannten Beziehungen der Elastizitätstheorie für Stoffe ohne innere Dämpfungen und Relaxationserscheinungen:

$$E = 2G\,(1 + \mu) \qquad [1]$$

$$L = \frac{E\,(1 - \mu)}{(1 + \mu)\,(1 - 2\,\mu)} \qquad [2]$$

(μ = Poisson-Konstante)

auch für die komplexen Moduln innerhalb der Dispersionsgebiete ihre Gültigkeit behalten. Wie die Arbeit von Sips (42) zeigt, ist das nicht ohne weiteres selbstverständlich.

2. Bei allen Stoffen unterscheiden sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven mehr oder weniger stark in ihrer Form, d. h., sie lassen sich nicht durch eine Koordinationstransformation zur Deckung bringen. Je größer der experimentell erfaßte Frequenzbereich ist, um so deutlicher treten die Unterschiede zutage. Dieses Verhalten der Stoffe wirft die Frage auf, unter welchen Bedingungen die Anwendung der Methode der reduzierten Variablen gerechtfertigt ist und welche Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit steht die Diskussion beider Fragen in engem Zusammenhang mit den Problemen der molekularen Deutung der Relaxationserscheinungen.

3. Vor allem bei der mathematisch-phänomenologischen Behandlung der Dispersion ist es allgemein üblich, eine über mehrere Zehnerpotenzen der Frequenz verschmierte Dispersionskurve als lineare Superposition einzelner, voneinander unabhängiger Debye-Mechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten aufzufassen.

Jedoch sind bei der physikalischen Deutung der molekularen Mechanismen die Platzwechselvorgänge, insbesondere die Bewegungen der Kettensegmente, nicht mehr als unabhängig voneinander zu betrachten. Daher wird in dieser Arbeit ein Modell gekoppelter Mechanismen einem Modell ungekoppelter Mechanismen gegenübergestellt und die Frage aufgeworfen, ob an Hand der Platzwechseltheorie und der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven eine Entscheidung zugunsten des einen oder des anderen Modells möglich ist.

4. Jedes gekoppelte System läßt sich in ein ungekoppeltes umrechnen. Wenn damit auch nichts für die molekulare Deutung gewonnen ist, so erscheint dadurch doch die phänomenologische Betrachtungsweise gerechtfertigt (22).

Anders steht es mit der Frage, wie weit ein Platzwechsel bzw. eine Anzahl gleicher Platzwechselprozesse durch die einfache Debye-Funktion richtig wiedergegeben wird. Geht man z. B. von der Vorstellung einer geschwindigkeitsproportionalen Reibung ab, so läßt sich ein frequenzunabhängiger Verlustfaktor weit unterhalb eines Dispersionsgebietes als ein einfacher Hysterese-Effekt deuten ohne die Heranziehung eines komplizierten Relaxationszeitenspektrums. Dieses sehr tiefgehende Problem kann in dieser Arbeit allerdings nur kurz gestreift werden.

2. Meßverfahren

In der Literatur findet man eine Reihe von Meßmethoden zur Bestimmung der elastischen Größen für verschiedene Frequenzbereiche und Beanspruchungsarten. Da in dieser Arbeit die den verschiedenen Beanspruchungsarten entsprechenden Moduln verglichen werden sollen, sind bei der Auswahl und Entwicklung der benutzten Verfahren folgende Gesichtspunkte maßgebend gewesen:

Zunächst ist es erstrebenswert, das Material in jeder Apparatur einer übersichtlich und einfach definierten Beanspruchungsart zu unterwerfen, um Korrekturformeln auf ein Minimum zu beschränken. Ferner sollen die Frequenzbereiche der verschiedenen Methoden aneinander anschließen, und außerdem sollen alle Meßproben aus einer Kunststoffplatte von einigen Millimetern Dicke herausgeschnitten werden können, damit Unterschiede der Meßergebnisse ausgeschaltet werden können, die auf Abweichungen in der Herstellung oder Wärmevorbehandlung verschiedener Platten oder Formstücke beruhen.

Im folgenden sollen die einzelnen Verfahren nach Beanspruchungsarten und Frequenzbereichen getrennt beschrieben werden. Dabei sind die Angaben der Frequenzbereiche nur als Richtwerte anzusehen, da sie von den speziellen Dimensionen der Apparaturen und den geometrischen Abmessungen und den elastischen Eigenschaften der Probestücke abhängig sind.

Der Aufzeichnung von Abklingvorgängen ist in dieser Arbeit eine besondere Beachtung geschenkt worden.

2. 1. *Messung des Longitudinalwellenmoduls*

2. 11. Durchstrahlung ebener Platten bei senkrechtem Schalleinfall. Diese Methode läßt sich etwa im Frequenzbereich von 0,1 bis 5 MHz anwenden. Abb. 1 zeigt ein Blockschema der Apparatur, wie sie in ähnlicher Art von Ivey, Mrowca und Guth (26) angegeben worden ist (s. auch 35).

Ein Hochfrequenzgenerator O_s liefert über den Sendeverstärker SV eine Wechselspannung an den Sendequarz S. Dieser strahlt in einen mit Wasser gefüllten Meßtrog ein Ultraschallwellenbündel ab. Zur Vermeidung stehender Wellen wird die Apparatur mit kurzen Ultraschallimpulsen betrieben, indem der Sendeverstärker durch einen Multivibrator MV getastet wird. Vom Empfangsquarz E wird das Signal aufgenommen, vom Empfangsverstärker EV verstärkt und endlich auf einem Braunschen Rohr sichtbar gemacht. Sobald das Kippgerät des Oszillographen durch den Generator O_s synchronisiert wird, erhält man das stehende Bild einer Sinuswelle.

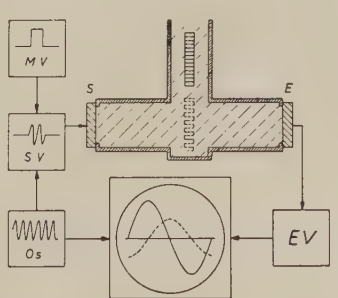


Abb. 1. Blockschema zur Durchstrahlungsmethode. *MV* = Multivibrator, *SV* = Sendeverstärker, *Os* = Oszillator, *S* = Sendesystem, *E* = Empfangssystem, *EV* = Empfangsverstärker

Schiebt man nun eine im Meßtrog befindliche Kunststoffplatte senkrecht in den Schallstrahl, und ist die Schallgeschwindigkeit im Stoff z. B. kleiner als im Wasser, so erreicht das Schallsignal den Empfangsquarz etwas später, was sich durch eine Phasenverschiebung der Sinuswelle auf dem Braunschen Rohr bemerkbar macht. Somit läßt sich aus der Phasenverschiebung die Schallgeschwindigkeit in der Probe und aus der Amplitudenabnahme die innere Dämpfung des Stoffes bestimmen.

Bei der Ableitung der zugehörigen Formeln geht man von der Voraussetzung aus, daß sich in der Apparatur eine ebene Longitudinalwelle ausbreitet ohne Reflexionen an den Grenzflächen zwischen Wasser und Kunststoff, und daß die Absorption im Wasser im Verhältnis zu der im Prüfling zu vernachlässigen ist.

Dann besteht zwischen dem Schallwechseldruck P_a an der Plattenvorderseite und P_b an der Rückseite der Platte unter Benutzung der komplexen Schreibweise die Beziehung:

$$P_b = P_a \cdot e^{i\,k\,(b-a)} \qquad \text{mit } k = \frac{\omega}{c} + i\beta \qquad [3]$$

Dabei ist k die Wellenzahl, $\omega = 2\,\pi\,f$ die Kreisfrequenz, c die Schallgeschwindigkeit und β das Dämpfungsmaß pro Längeneinheit. Bezeichnet man ferner mit dem Index 1 die Werte des Wassers und mit dem Index 2 die Werte der Kunststoffprobe, mit $\Delta\,\varphi$ die beobachtete Phasenverschiebung und mit P_a/P_b das beobachtete Verhältnis der Wechseldruckamplituden vor und hinter der Kunststoffprobe und mit $d = b - a$ die Dicke der Probe, so ergibt sich:

$$\frac{1}{c_2} = \frac{1}{c_1} - \frac{\Delta\varphi}{\omega d}, \qquad [4]$$

$$\beta = \frac{1}{d} \ln \frac{P_a}{P_b}. \qquad [5]$$

Für hinreichend kleine Dämpfungen, wie sie bei den Messungen beobachtet werden, ist dann der Longitudinalwellenmodul:

$$L^* = \varrho c_2^2 \left(1 + i\,\frac{2\beta c_2}{\omega}\right) \qquad [6]$$

Dabei ist mit ϱ die Dichte des Stoffes bezeichnet.

Da die Phasenverschiebung $\Delta\,\varphi$ proportional zu ωd steigt und bei höheren Frequenzen ein Vielfaches von $2\,\pi$ erreicht, ist es zweckmäßig, die Schallgeschwindigkeit zunächst bei kleinen Werten von $\omega\,d$ zu bestimmen. Nur so lassen sich die auftretenden Vielfachen von $2\,\pi$ eindeutig zuordnen.

Sobald sich die Wellenwiderstände $Z = \varrho\omega/k$ von Wasser und Probe unterscheiden, wird ein Teil der Schallwellen an der Vorder- und Rückseite der Platten reflektiert, und es bilden sich in der Platte stehende Wellen aus. Die exakte Rechnung führt zu der Formel:

$$P_b = \frac{P_a \cdot e^{i\,k_2 d}}{1 + \frac{(Z_1 - Z_2)^2}{4\,Z_1 Z_2}\left(1 - e^{i\,2k_2 d}\right)}. \qquad [7]$$

Für die Berechnung der Größen c_2 und β ergeben sich nunmehr Korrekturen, die um so größer werden, je mehr sich das Produkt im Nenner von 0 unterscheidet.

Der erste Faktor ist gleich 0, wenn die Wellenwiderstände von Wasser und Probe gleich sind. Er erreicht bei den durchgeführten Messungen im ungünstigsten Fall etwa den Wert 0,08. Der zweite Faktor verschwindet bei kleinen Dämpfungen für den Fall:

$$k_2 \cdot d = n. \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [8]$$

also für die Dickenresonanzen der Platte in der Grundschwingung und in den Oberschwingungen. Bei steigender Dämpfung nähert er sich dem Wert 1.

Es läßt sich zeigen, daß die Korrekturen für die Berechnung von β größer sind als für die Berechnung von c_2. Sofern man sich bei kleinen Dämpfungen auf Messungen bei den Resonanzfrequenzen der Platte beschränkt, liegen die Korrekturen für die weiter unten angegebenen Meßergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen.

Als Schallgeber und -empfänger standen Quarze und Bariumtitanate mit verschiedenen Resonanzfrequenzen zur Verfügung. Die Empfindlichkeit der gesamten Apparatur war genügend groß, um die Schwinger auch außerhalb der Resonanzfrequenz zu betreiben.

Um das Wasser im Meßtrog auf eine gewünschte konstante Temperatur zu bringen, wurde der Trog mit einem Umlaufthermostat verbunden.

Es ist besonders zu beachten, daß die Kunststoffproben, vor allem bei höheren Temperaturen, in der Meßflüssigkeit quellen können oder daß der Weichmacher aus dem Kunststoff herausdiffundiert. Hier läßt sich durch Aufbringen von Schutzschichten Abhilfe schaffen. Jedoch ist es nicht ganz einfach, geeignete Schichten zu finden und ohne störende Lufteinschlüsse aufzubringen. Daher wurde bei den vorliegenden Messungen davon abgesehen und nur von Fall zu Fall untersucht, welchen Einfluß das Quellen des Stoffes auf die Meßergebnisse hat, indem Messungen an einer Probe, die längere Zeit dem Einfluß der Flüssigkeit ausgesetzt war, mit Messungen an einer nur sehr kurze Zeit beanspruchten Probe verglichen wurden.

Nach hohen Frequenzen hin ist der Anwendungsbereich der Methode bei gegebener Plattendicke dadurch eingeschränkt, daß die Absorption in der Probe allzu große Werte annimmt. Nach tiefen Frequenzen hin ist die Methode dadurch begrenzt, daß es nicht mehr möglich ist, von dem Sendequarz, dessen Durchmesser dann nicht mehr ein Vielfaches der Schallwellenlänge beträgt, eine ebene gebündelte Welle abzustrahlen. Außerdem wird bei gegebener Plattendicke die Phasenverschiebung und die Absorption in der Probe mit sinkender Frequenz immer geringer, wodurch die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt wird.

Daher wurde für tiefe Frequenzen ein zweites Verfahren entwickelt, das anschließend beschrieben wird.

2.12. Dickenresonanzen ebener Platten. Die Methode läßt sich etwa im Frequenzbereich zwischen 30 kHz und

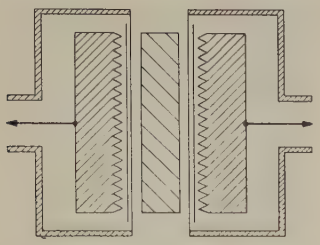


Abb. 2. Schema der Anordnung zur Anregung der Dickenresonanzen ebener Platten

300 kHz verwenden. Abb. 2 zeigt das Schema der Meßanordnung. Eine Kunststoffplatte wird zwischen einem elektrostatischen Sende- und einem elektrostatischen Empfangssystem zu Dickenschwingungen angeregt. Jedes System besteht aus einer dünnen, geerdeten Metallmembran, einer geriffelten massiven Gegenelektrode und einer dazwischen liegenden dünnen Isolierfolie. Der Gegenelektrode wird die zur Polarisation notwendige Gleichspannung von einigen hundert Volt zugeführt. Beide Systeme liegen lose auf der Platte auf.

Zur Bestimmung des Longitudinalwellenmoduls ohne größere Korrekturen sind zwei Voraussetzungen zu erfüllen. Erstens muß der Durchmesser der Platte groß sein im Verhältnis zur Schallwellenlänge im Stoff, und zweitens muß die Randbedingung der freien Oberfläche für die schwingende Platte realisiert sein. Die zweite Voraussetzung wird dadurch erfüllt, daß in die Gegenelektrode scharfe Rillen eingedreht sind, wie in Abb. 2 angedeutet ist. Da man gleichzeitig immer mit kleinen Unebenheiten der Plattenoberfläche rechnen kann, liegt die Probe nur an wenigen Punkten auf.

Die günstigste Formgebung der Elektroden wurde experimentell ermittelt. Tiefe Rillen mit großem Abstand vermindern die Zahl der Auflagepunkte, gleichzeitig aber auch die Sende- und Empfangsempfindlichkeit der Systeme, da die elektrostatischen Kräfte fast ausschließlich an den scharfen Vorderkanten der Rillen wirksam werden. Außerdem müssen die Rillen so tief sein, daß der mechanische Widerstand des wirksamen Luftpolsters klein ist im Verhältnis zum Widerstand der schwingenden Platte. Die besten Resultate wurden mit einem Rillenabstand von etwa 0,2 mm erreicht. Zur Erzielung einer großen Systemempfindlichkeit müssen die Isolierfolien so dünn sein, wie es ihre Durchschlagfestigkeit erlaubt. Die benutzten Styroflexfolien hatten eine Dicke von etwa 0,02 mm.

Wieweit die Eigenschwingungen der Platte durch den zusätzlichen mechanischen Widerstand der Auflagepunkte und des Luftpolsters beeinflußt werden, läßt sich am einfachsten experimentell er-

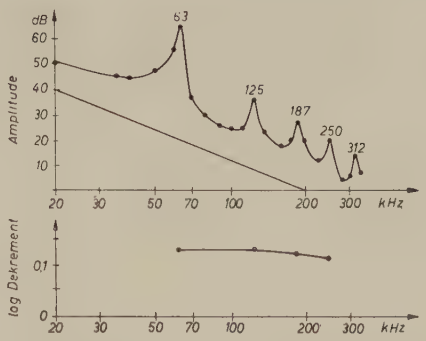


Abb. 3. Dickenresonanzen und zugehörige Dämpfungen einer ebenen Platte aus einer Mischung Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 50 : 50 bei 20° C

mitteln. Die Einflüsse müssen in der Grundschwingung der Platte am größten sein und mit zunehmender Ordnung der Oberschwingung abnehmen. Sobald Grundschwingung und Oberschwingungen harmonisch zueinander liegen, darf man daher annehmen, daß die Korrekturen zur Berechnung der Resonanzfrequenz der freien Eigenschwingung zu vernachlässigen sind.

In Abb. 3 ist eine derartige Messung an einer Platte aus weichgemachtem Polyvinylchlorid dargestellt. Gemessen wurde die vom Empfangssystem abgegebene Wechselspannung bei konstanter Eingangsspannung am Sendeverstärker. Sie wurde im logarithmischen Maß in dB als Funktion der Frequenz aufgetragen. Darunter sind die aus den Halbwertsbreiten der zugehörigen Resonanzkurven ermittelten Verlustfaktoren aufgetragen.

Die Gesamtempfindlichkeit der Anordnung sinkt mit wachsender Frequenz etwa proportional zu $1/\omega^2$ ab, wie durch die eingezeichnete Gerade angedeutet wird. Denn infolge der ziemlich großen Kapazität des Sendesystems ist dessen Blindwiderstand klein im Verhältnis zum Innenwiderstand des Sendeverstärkers, so daß die an das Sendesystem abgegebene Wechselspannung und damit der vom System abgegebene Schallwechseldruck mit steigender Frequenz proportional zu $1/\omega$ sinkt. Weiterhin ist das Empfangssystem ein Amplitudenempfänger. Da bei konstantem Wechseldruck die Amplitude ebenfalls proportional zu $1/\omega$ sinkt, ist der oben angegebene Frequenzgang zu erwarten.

Die obere Frequenzgrenze des Verfahrens liegt dort, wo das empfangene Signal im Röhrenrauschen untergeht. Die untere Frequenzgrenze ist durch die Plattendicke gegeben, die die Resonanzfrequenz der Grundschwingung bestimmt. Außerdem müssen bei tiefen Frequenzen, wie bereits oben erwähnt, die Durchmesser der Platten, des Sende- und des Empfangsystems groß bleiben im Verhältnis zur Schallwellenlänge, um den Körper einer reinen Longitudinalwellenbeanspruchung unterwerfen zu können und um den störenden Einfluß von Radialschwingungen der Platte gering zu halten.

Radialschwingungen werden um so stärker angeregt, je tiefer die Frequenz, je geringer die innere Dämpfung des Stoffes und je kleiner das Verhältnis von Platten-

durchmesser zu Plattendicke ist. Alle in dieser Arbeit angeführten Messungen wurden in Frequenzbereichen und mit geometrischen Dimensionen des Prüflings durchgeführt, bei denen der Einfluß der Radialschwingung zu vernachlässigen ist.

Für die Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus der Plattendicke d und der Resonanzfrequenz f_{res} gilt bei den hier gemessenen kleinen Dämpfungen die Beziehung:

$$c = \frac{2\,d\,f_{res}}{n} \qquad [9]$$

mit $n = 1, 2, 3, \ldots$ = Ordnung der Schwingung.

Während die an der Platte aufliegenden Systeme die Lage der Resonanzfrequenz praktisch nicht beeinflussen, rufen sie jedoch eine zusätzliche Dämpfung hervor. Versuche haben gezeigt, daß Verlustfaktoren unter 0,03 nicht mehr mit Sicherheit bestimmt werden können. Oberhalb dieses Wertes läßt sich der Verlustfaktor des Stoffes aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve nach folgender Beziehung berechnen:

$$\eta = \operatorname{tg}\delta = \frac{\Delta f}{f_{res}}. \qquad [10]$$

Dabei ist Δf die Frequenzdifferenz zwischen den Punkten, bei denen die Amplitude der Resonanzkurve auf die $\sqrt{2}$-ten Teil gesunken ist.

Außerdem läßt sich der Verlustfaktor aus dem logarithmischen Dekrement des Abklingvorganges der Eigenschwingung ermitteln. Es gilt die Beziehung:

$$\eta = \operatorname{tg}\delta = \frac{\Lambda}{\pi}. \qquad [11]$$

Aus Schallgeschwindigkeit und Verlustfaktor ergibt sich der komplexe Longitudinalwellenmodul nach der Beziehung:

$$L^* = \varrho c^2 (1 + i\eta) \qquad [12]$$

Um die Abklingvorgänge als stehendes Bild auf einem Braunschen Rohr sichtbar zu machen, wurde die in Abb. 4 schematisch dargestellte Impuls-Nachhall-Apparatur benutzt.

Ein Oszillator liefert eine Wechselspannung der gewünschten Resonanzfrequenz f_{res} über den Gegentaktverstärker GV und den Kraftverstärker KV an das Sendesystem S. Ein Multivibrator MV, bei dem sich Impulsfolgefrequenz und Tastverhältnis beliebig einstellen lassen, tastet den Gegentaktverstärker. Über den Phasenschieber PhS läßt sich der Impulseinsatz des Multivibrators mit der Meßfrequenz synchronisieren. Auf diese Weise lassen sich

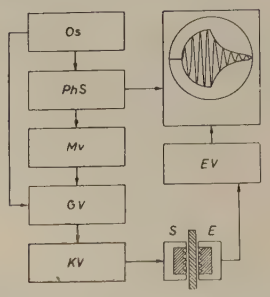


Abb. 4. Blockschema zur Impulsnachhallapparatur Os = Oszillator, PhS = Phasenschieber, MV = Multivibrator, GV = Gegentaktverstärker, KV = Kraftverstärker, S = Sendesystem, E = Empfangssystem, EV = Empfangsverstärker

Schwingungsimpulse mit genau definierter Phasenlage des Ein- und Ausschaltvorganges herstellen.

Durch den Schwingungsimpuls mit der Frequenz f_{res} wird die Platte in der Eigenschwingung angestoßen. Vom Empfangssystem E wird der Ein- und Ausschwingvorgang aufgenommen und über den Empfangsverstärker EV einem Oszillographen zugeführt. Sobald dessen Kippgerät mit dem Oszillator oder dem Multivibrator synchronisiert wird, erscheint der ganze Vorgang als stehendes Bild auf dem Braunschen Rohr.

Abb. 5 zeigt das Oszillogramm eines auf der Sendeseite erzeugten Schwingungsimpulses. Abb. 6—9 geben die Oszillogramme der Ein- und Ausschwingvorgänge wieder, die den Plattenresonanzen der Abb. 3 zugeordnet sind. Da die Länge des Einschwingvorganges der Impulsdauer entspricht, erkennt man, daß die bei den Messungen benutzten Impulse eine Länge von 10—20 Schwingungen haben.

Aus der Stufenform des Nachhallvorganges ist die Ordnung der Schwingung zu ermitteln. Das Zustandekommen der Stufenform läßt sich folgendermaßen erklären: Beim Einsatz des Schwingungsimpulses muß die Welle erst einmal in der Platte hin und her gelaufen sein, bevor die erste Resonanzüberhöhung auftreten kann. Hat die Welle den Weg zweimal durchlaufen, tritt eine weitere Amplitudenerhöhung auf usw. Das Umgekehrte gilt für den Abklingvorgang. Je höher die Ordnung der Schwingung ist, desto größer wird das Verhältnis der Plattendicke d zur Wellenlänge λ. Daher gibt die Zahl der Schwingungen pro Stufe direkt das Verhältnis $2\,d/\lambda$ an.

Die hier beschriebene Meßanordnung eignet sich besonders für eine ziemlich genaue Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit und die Bestimmung hinreichend großer Dämpfungen ($\eta \geq 0{,}03$), die sich mit Hilfe geeigneter Schablonen direkt auf dem Schirm des Oszillographen ablesen

Abb. 5. Beispiel eines an das Sendesystem abgegebenen Schwingungsimpulses bei einer Frequenz von 100 kHz

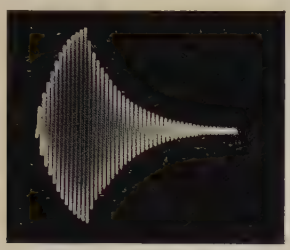


Abb. 6. Ein- und Ausschwingvorgang in der Grundschwingung bei 63 kHz

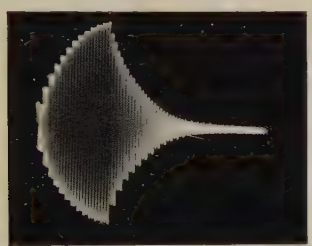


Abb. 7. Ein- und Ausschwingvorgang in der ersten Oberschwingung bei 125 kHz

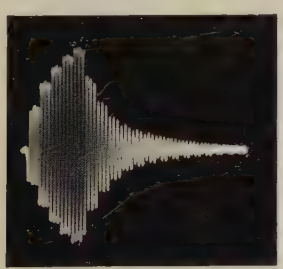


Abb. 8. Ein- und Ausschwingvorgang in der zweiten Oberschwingung bei 187 kHz

Abb. 9. Ein- und Ausschwingvorgang in der dritten Oberschwingung bei 250 kHz

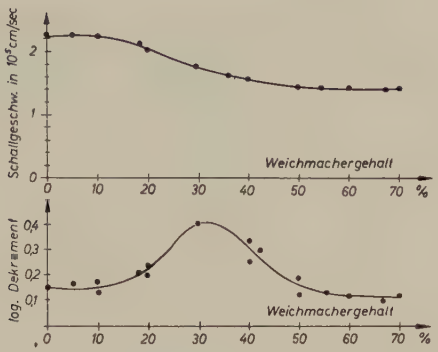


Abb. 10. Longitudinalwellengeschwindigkeit und zugehörige innere Dämpfung von Polyvinylchloridproben mit verschiedenen Gewichtsanteilen des Weichmachers Dioktylphtalat

lassen. Zur Bestimmung kleinerer Dämpfungen muß allerdings auf andere Meßverfahren zurückgegriffen werden.

Abb. 10 zeigt ein Anwendungsbeispiel. Bei Raumtemperatur wurde im Frequenzbereich um 100 kHz die Schallgeschwindigkeit und innere Dämpfung von Polyvinylchloridproben als Funktion des Weichmachergehaltes bestimmt. Auf diese Weise läßt sich ein rascher Überblick über das mechanische Verhalten solcher Stoffe gewinnen.

Die Streuung der Meßpunkte ist bei diesem Beispiel nicht nur auf die Meßungenauigkeit, sondern auch darauf zurückzuführen, daß bei verschiedenen Frequenzen und an Platten gemessen wurde, die aus verschiedenen Herstellungsserien stammen.

Zur Einstellung der gewünschten Temperatur wurden Sende- und Empfangssystem, die beide eine ziemlich große Wärmekapazität besitzen, für die Verbindung mit einem flüssigkeitsgefüllten Umlaufthermostat eingerichtet und die gesamte Meßanordnung in einem regelbaren Luftthermostaten montiert. Auf diese Weise ist es möglich, selbst in einer 12 mm dicken Kunststoffplatte bei einer Temperaturerhöhung von 10° C innerhalb von 20 Minuten einen Temperaturausgleich von $\pm$ 0,3° C zu erreichen.

Die Durchstrahlungsmethode und die Dickenresonanzmethode zur Bestimmung des komplexen Longitudinalwellenmoduls stimmen in den Ergebnissen innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein, wie aus Abb. 29 hervorgeht. Dort wurden die Meßpunkte oberhalb 200 kHz nach der ersten und die Punkte unterhalb 200 kHz nach der zweiten Methode gewonnen.

2.2. *Messung des Elastizitätsmoduls*

2.21. Fortschreitende Biegewellen. Der Anwendungsbereich dieses Verfahrens liegt etwa zwischen den Frequenzen 500 Hz und 10 kHz. Da schon entsprechende Apparaturen angegeben worden sind (siehe

z. B. 4), soll hier das Meßverfahren nur kurz beschrieben werden.

Ein elektrodynamisches System regt am Ende einer stabförmigen Probe Biegewellen an, die sich infolge der Dämpfung im Material mit abnehmender Amplitude fortpflanzen. Ein piezoelektrisches oder elektrodynamisches Empfangssystem gleitet am Stab entlang und tastet die Welle ab. Da es nur auf die Relativbewegung zwischen Sender und Empfänger ankommt, kann man auch den Empfänger festhalten und den Sender bewegen.

Aus der Entfernung zwischen Sender und Empfänger und aus der Phasenlage zwischen Sende- und Empfangssignal läßt sich die Schallgeschwindigkeit und aus der Amplitudenabnahme die Dämpfung bestimmen. Die Messungen sind in einfacher Weise nur dann auszuwerten, wenn die Länge des Stabes mindestens mehrere Wellenlängen beträgt und wenn die Dämpfung so groß ist, daß der Einfluß stehender Wellen, sowohl zwischen den Stabenden als auch zwischen Sender und Empfänger, zu vernachlässigen ist. Vor allem der von dem gleitenden System reflektierte Anteil der Welle läßt sich meßtechnisch schwer erfassen und ist daher einer rechnerischen Berücksichtigung unzugänglich.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist die Anwendung der Methode nur bei großen Dämpfungen vorteilhaft. Bei kleinen Dämpfungen bieten sich andere Verfahren an.

In ähnlicher Weise lassen sich fortschreitende Dehnwellen messen (siehe z. B. 2, 34).

2.22. Biegeschwingung eines einseitig eingespannten Stabes. Die Methode läßt sich etwa im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz anwenden. Ein einseitig fest eingespannter Stab wird zu Biegeschwingungen erster oder höherer Ordnung angeregt. Am einfachsten läßt sich die Schwingung elektromagnetisch anregen. Man klebt auf das freie Ende des Stabes ein dünnes Eisenblättchen (Stück einer Rasierklinge), das von einem polarisierten Elektromagnet mit der Frequenz des erregenden Wechselstromes angezogen wird. Die Abnahme der Schwingungen kann nach demselben elektromagnetischen Prinzip an einer anderen Stelle erfolgen. Eine derartige Meßanordnung wird z. B. von Becker angegeben (4).

Um ein gegenseitiges Übersprechen der elektromagnetischen Systeme zu vermeiden, ist es günstiger, das elektromagnetische Empfangssystem durch ein piezoelektrisches zu ersetzen. In dieser Arbeit wurde daher die Einspannstelle des Stabes auf einem piezoelektrischen Kristall aufgeklebt, der das dort auftretende Biegemoment anzeigt und trotzdem im Vergleich zur Kunststoffprobe als starrer Körper anzusehen ist. Abb. 11 zeigt das Schema einer solchen Anordnung und Abb. 12 die technische Ausführung.

Der Realteil des Elastizitätsmoduls läßt sich nach der bekannten Formel berechnen (siehe z. B. 28):

$$E' = \frac{48 f_{res}^2 l^4 \varrho}{d^2 m^4.} \qquad [13]$$

Dabei ist f_{res} die Resonanzfrequenz, l die Länge, d die Dicke und ϱ die Dichte des eingespannten Stabes. Der Faktor m ist von der Ordnung der Schwingung abhängig.

Die zugehörigen Verlustfaktoren lassen sich entsprechend den Gleichungen [10] und [11] aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurven oder aus dem logarithmischen Dekrement des Abklingvorganges ermitteln, der sich mit Hilfe des Impuls-Nachhall-Verfahrens auf einem Braunschen Rohr sichtbar machen läßt. Das Verfahren wurde bereits weiter oben beschrieben.

Sobald der Verlustfaktor etwa den Wert 0,7 überschreitet, sind bei der Berechnung von Modul und Verlustfaktor erhebliche Korrekturen notwendig, die der Arbeit von G. W. Becker (4) zu entnehmen sind. Bei kurzen Stäben wirkt sich außerdem die Masse des am freien Ende des Stabes aufgeklebten Eisenblättchens auf die Lage der Resonanzfrequenz aus. Dieser Einfluß muß durch eine der Zusatzmasse entsprechende Längenkorrektur des Stabes berücksichtigt werden.

Nach tiefen Frequenzen hin sinkt die Empfindlichkeit der Empfangssysteme und der üblichen R-C-Verstärker immer weiter ab. Darum ist es bei tiefen Frequenzen

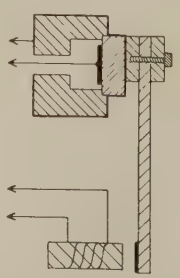


Abb. 11. Schema zur Messung der Biegeschwingung eines einseitig eingespannten Stabes. Oben befindet sich die auf einer Bariumtitanatscheibe aufgeklebte Einspannstelle, unten die Vorrichtung zur elektromagnetischen Erregung

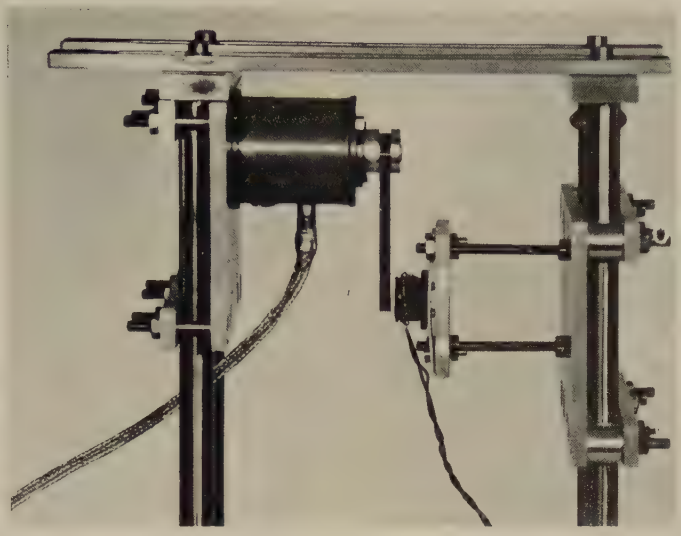


Abb. 12. Technische Ausführung der Anordnung zur Messung der Biegeschwingung von Stäben

meßtechnisch günstiger, den Stab durch einen einmaligen kurzen Stoß in der Grundschwingung anzustoßen und den Ausschwingvorgang mit Hilfe eines Trägerfrequenzverfahrens abzunehmen.

Abb. 13 zeigt das Schema einer solchen Meßanordnung. Eine äußere feststehende Spule wird mit der Trägerfrequenz (etwa 100 kHz) beschickt. Auf dem Kunststoffstab ist senkrecht dazu eine Empfangsspule aufgeklebt, in der eine dem Drehwinkel und damit der Auslenkung des Stabes aus der Ruhelage proportionale Spannung induziert wird, sofern man sich auf kleine Amplituden beschränkt. Die Empfangsspule gibt daher eine im Takte der Stabschwingung amplitudenmodulierte Hochfrequenzwechselspannung ab, die einem Pegelschreiber zugeführt wird. Auf diese Weise kann der Abklingvorgang unterhalb einer Frequenz von etwa 20 Hz direkt mechanisch aufgezeichnet werden. Auch bei diesem Verfahren läßt sich die Masse der am Stabende aufgeklebten Spule durch eine geeignete Längenkorrektur des Stabes bei der Berechnung des Elastizitätsmoduls berücksichtigen.

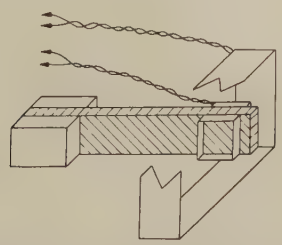


Abb. 13. Schema zur Messung der Biegeschwingung eines einseitig eingespannten Stabes nach der Trägerfrequenzmethode

Die untere Frequenzgrenze dieses Verfahrens in der Größenordnung von 1 Hz ist dadurch gegeben, daß ein Stab von einigen Millimetern Dicke zur Erzielung einer Eigenschwingung von 1 Hz sehr lang sein muß. Daher biegt er sich bei waagerechter Einspannung merklich durch, und bei senkrechter Einspannung macht sich der Einfluß der Erdbeschleunigung auf die Lage der Resonanzfrequenz erheblich bemerkbar.

Dagegen ist die Trägerfrequenzmethode als solche bis zu beliebig tiefen Frequenzen hinunter brauchbar. Es ist daher möglich, einen Stab aus einem plastisch-elastischen Stoff auszulenken und das langsame Zurückfedern in die Ruhelage direkt aufzuzeichnen. Auf diese Weise lassen sich sehr große Relaxationszeiten messend erfassen.

Zur Messung des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Temperaturen werden die Meßanordnungen in einem regelbaren Luftthermostaten aufgestellt. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, wird die Luft mit einem Propeller umgewälzt. An fünf verschiedenen Stellen der Apparatur läßt sich die Temperatur durch Thermoelemente mit einem im Ofen befindlichen Kontrollthermometer vergleichen. Selbst im ungünstigsten Fall bei hohen Temperaturen ist eine Einstellung bis auf $\pm 0{,}5^\circ$ C möglich. Bei tieferen Temperaturen ist die Einstellung genauer.

Die gleiche Anordnung der Temperaturregelung wird auch für die weiter unten beschriebenen Meßapparaturen benutzt.

2.23 Biegebeanspruchung bei sehr tiefen Frequenzen. Die Methode läßt sich im Frequenzbereich von etwa 0,1 bis 10 Hz anwenden. Bei der Erregung einer Biegeeigenschwingung eines einseitig eingespannten Stabes macht sich, wie bereits erwähnt, unterhalb von etwa 1 Hz bei waagerechter Einspannung die Durchbiegung und bei senkrechter Einspannung die durch das Eigengewicht bedingte zusätzliche Rückstellkraft störend bemerkbar.

Es liegt nun der Gedanke nahe, an dem freien Ende eines kurzen einseitig eingespannten Stabes ein Gewicht anzubringen, um die Eigenfrequenz des Systems auf den gewünschten tiefen Wert zu bringen. Dieses Gewicht ist so anzuordnen, daß es den Stab nicht belastet, sondern nur als träge Masse wirkt. Außerdem soll der Stab einer reinen Biegeschwingung unterworfen sein. Abb. 14 zeigt das Schema einer Anordnung, die diesen Bedingungen genügt. Das eine Ende des Stabes ist fest eingespannt, das andere liegt auf einer Schneide, wo es durch einen gespannten Faden festgehalten wird. Mit der Schneide ist eine Schwungmasse fest verbunden, die an einem dünnen Stahldraht aufgehängt ist. Bei einer Torsion der Schwungmasse wird der Stab einer Biegebeanspruchung unterworfen. Um bei der Auswertung der Messungen Korrekturen zu vermeiden, muß das rücktreibende Drehmoment des Drahtes klein sein gegen das der Probe.

Wie aus Abb. 15 hervorgeht, muß die feste Einspannstelle aus dem Drehmittelpunkt der Schwungmasse herausgerückt werden. Nur so ist es möglich, die Biegekurve, die das freie Ende des Stabes beschreibt, in guter Näherung mit der Kreisbahn der Schneide zur Deckung zu bringen. Ferner geht aus der Abb. 15 hervor, daß die Tangente an das

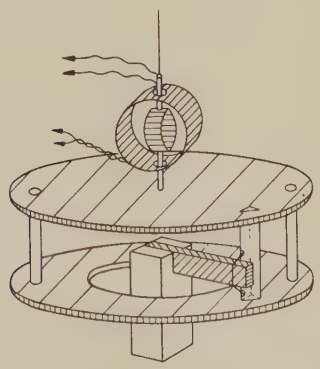


Abb. 14. Schematische Darstellung der Meßeinrichtung für die Biegebeanspruchung eines Stabes bei sehr tiefen Frequenzen

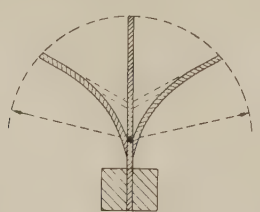


Abb. 15. Geometrische Konstruktion des Drehmittelpunktes aus der Biegekurve

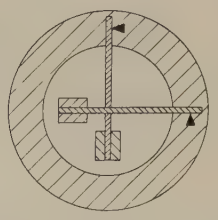


Abb. 16. Anordnung von zwei senkrecht zueinander liegenden Stäben zur Erzwingung einer reinen Drehbewegung

freie Ende des gebogenen Stabes nicht durch den Drehmittelpunkt des Systems läuft. Daher ist die Lagerung auf einer Schneide unbedingt erforderlich, wenn man die Probe nicht einer Doppelbiegung unterwerfen will.

Damit die Bewegung der Schwungmasse auf eine reine Torsion beschränkt bleibt, werden in der endgültigen Apparatur zwei senkrecht zueinander liegende Stäbe eingespannt, wie in Abb. 16 angedeutet ist. Wird das System durch einen kurzen Stoß in der Eigenschwingung erregt, so läßt sich der Ausschwingvorgang mit dem weiter oben beschriebenen Trägerfrequenzverfahren abtasten, indem eine äußere feststehende Spule in der mit der Schwungmasse verbundenen inneren Spule eine amplitudenmodulierte Hochfrequenzwechselspannung erzeugt (Anordnung siehe Abb. 14).

Für die Berechnung des Realteiles des Elastizitätsmoduls und des Verlustfaktors ergeben sich die Gleichungen:

$$E' = A\,\frac{16\,\pi^2\,l}{a^3 b}\,\Theta f^2\left(1+\frac{\Lambda^2}{4\,\pi^2}\right), \qquad [14]$$

$$\eta = \operatorname{tg}\delta = \frac{\Lambda}{\pi}\cdot\frac{1}{1+\frac{\Lambda^2}{4\,\pi^2}}\cdot \qquad [15]$$

Dabei ist Λ das logarithmische Dekrement, l die Länge der Stäbe zwischen den beiden Einspannpunkten, a die Dicke und $b = b_1 + b_2$ die Summe der Breiten beider Stäbe. f ist die Frequenz des Ausschwingvorganges und Θ das Trägheitsmoment der Schwungmasse. Da die Schwungmasse frei aufgehängt ist, treten neben den Biegekräften auch Kräfte in Stabrichtung auf, die in der Gerätekonstanten A berücksichtigt werden müssen. Die Konstante läßt sich durch Messungen an Stäben mit bekanntem Elastizitätsmodul experimentell ermitteln. Sie beträgt im vorliegenden Fall etwa 1,57.

Durch Messungen an Stahlstäben konnte nachgewiesen werden, daß die an den Einspannstellen auftretenden Reibungen ober-

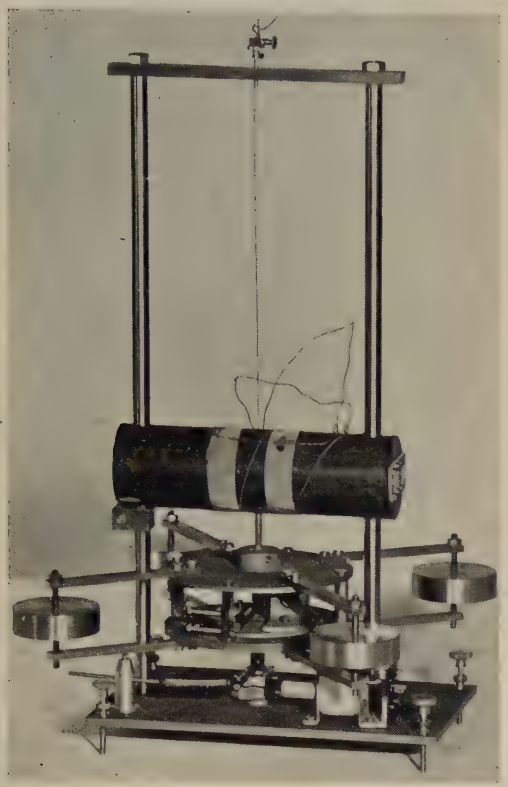


Abb. 17. Ansicht der fertigen Apparatur. Die Schwungmasse mit auswechselbaren Gewichten zur Veränderung des Trägheitsmomentes ist an einem dünnen Stahldraht aufgehängt. Über der Schwungmasse befindet sich das Drehspulensystem. Zur Anregung der Eigenschwingung werden die festen Einspannstellen der Kunststoffstäbe mit einem auf der Grundplatte montierten Elektromagneten kurzzeitig verdreht

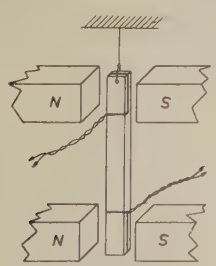


Abb. 18. Schema zur Messung der Torsionsschwingungen von Stäben

halb eines Verlustfaktors von $2 \cdot 10^{-2}$ zu vernachlässigen sind. Abb. 17 zeigt die fertige Apparatur.

2.3. *Messung des Torsionsmoduls*

2.31. Torsionsschwingung stabförmiger Proben. Dieses Verfahren läßt sich im Bereich von etwa 100 Hz bis 10000 Hz verwenden. Abb. 18 zeigt das Schema und Abb. 19 die technische Ausführung der

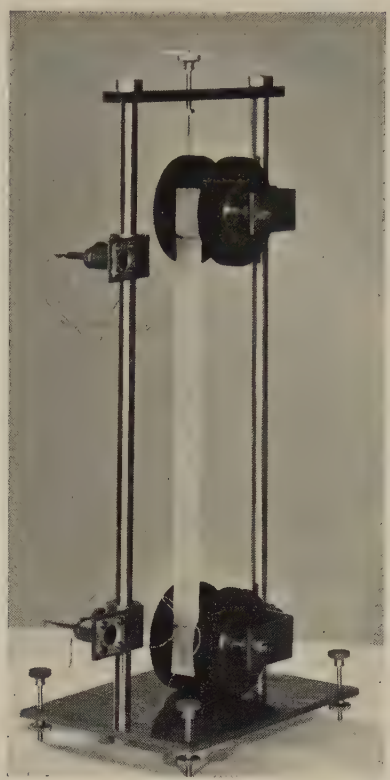


Abb. 19. Fertige Meßeinrichtung. Man erkennt den an einem dünnen Faden aufgehängten Kunststoffstab mit den aufgeklebten Spulen und die Ringmagnetpaare

Meßanordnung. Auf beide Enden einer stabförmigen Probe wird eine Spule aus dünnem Draht aufgeklebt. Der Stab wird an einem dünnen Faden aufgehängt und jede Spule in ein Magnetfeld gebracht, so daß die Spulenfläche parallel zu den Kraftlinien liegt.

Wird die erste Spule von einem Wechselstrom durchflossen, so wird der Stab zu Torsionsschwingungen angeregt, die sich in der zweiten Spule mit Hilfe der dort induzierten Wechselspannung abnehmen lassen. Dieses elektrodynamische Prinzip der Anregung der Eigenschwingung von Stäben wird von Barone und Giacomini (3) eingehend beschrieben. Aus der Resonanzfrequenz der Grundschwingung und der Oberschwingungen läßt sich der Schermodul bestimmen. Der Verlustfaktor ergibt sich aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurven oder aus dem logarithmischen Dekrement des Abklingvorganges, der sich mit Hilfe des Schwingimpuls-Nachhall-Verfahrens sichtbar machen läßt (siehe auch 6).

Die untere Frequenzgrenze des Verfahrens ist durch die tiefste Eigenschwingung des Stabes festgelegt. Die obere Frequenzgrenze wird erreicht, sobald die Querabmessungen des Stabes nicht mehr klein sind im Verhältnis zur Wellenlänge.

2.32. Torsionsbeanspruchung bei tiefen Frequenzen. Der Anwendungsbereich dieser Methode umfaßt den Frequenzbereich von etwa 10^{-1} bis 11 Hz. Abb. 20 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur und Abb. 21 die technische Ausführung. Eine stabförmige Probe mit rechteckigem Querschnitt ist unten fest eingespannt und oben mit einer an einem dünnen Stahldraht aufgehängten Schwungmasse verbunden. Ein Gegengewicht sorgt dafür, daß die Schwungmasse den Stab nicht belastet, auch wenn er bei verschiedenen Temperaturen Längenänderungen unterworfen ist. Das aus Stab und Schwungmasse gebildete System wird durch eine kurzzeitige Verdrehung der unteren Einspannstelle zu Schwingungen angeregt und der Ausschwingvorgang beobachtet.

Für die Berechnung des Realteiles des Schubmoduls und für die Berechnung des Verlustfaktors gelten folgende Gleichungen:

$$G' = \frac{64\,\pi^2 \Theta l}{g a b^3} f^2 \,, \qquad [16]$$

$$\eta = \operatorname{tg}\delta = \frac{\Lambda}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}} \,. \qquad [17]$$

Dabei ist Θ das Trägheitsmoment der Schwungmasse, f die Frequenz des Ausschwingvorganges und l die Länge, a die Breite und b die Dicke des Stabes; g ist eine Funktion des Verhältnisses a/b, die in in Tabelle 1 wiedergegeben wird (siehe z. B. 23).

Derartige Torsionspendel sind in der Literatur wiederholt beschrieben (33, 40). Jedoch wird hier im Gegensatz zu den anderen Arbeiten die Schwingung mit dem Trägerfrequenzverfahren abgetastet. Wie

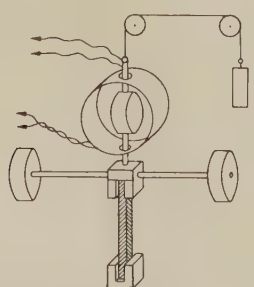


Abb. 20. Schema des Torsionspendels mit dem Trägerfrequenzsystem

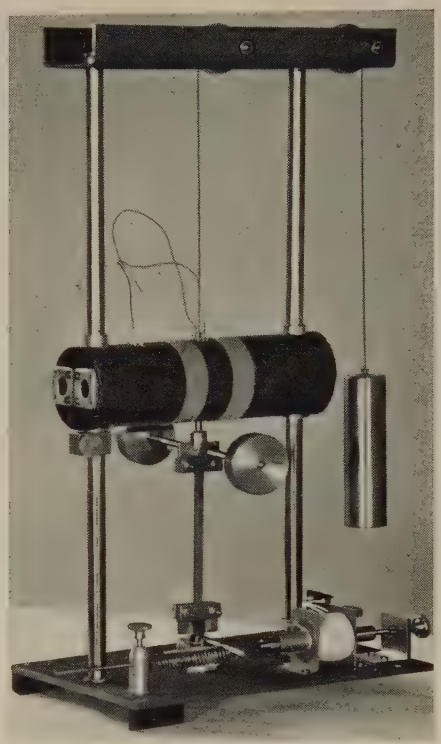


Abb. 21. Fertige Apparatur. Man erkennt die Schwungmasse mit den auswechselbaren Gewichten, das Gegengewicht, das Spulensystem und das Magnetsystem, mit dem durch eine kurzzeitige Verdrehung der unteren Einspannstelle die Eigenschwingung angeregt wird.

bereits weiter oben beschrieben, wird eine äußere feststehende Spule mit Trägerfrequenz beschickt und induziert in der inneren mit der Schwungmasse verbundenen Spule Spannungen, die bei kleinen Amplituden proportional zum Drehwinkel sind, sofern die Spulen in der Ruhelage senkrecht zueinander stehen.

Tabelle 1

Abhängigkeit des Faktors g vom Verhältnis a/b

a/b	1,00	1,25	1,50	2,00	3,00
g	2,249	2,748	3,132	3,659	4,213
a/b	4,00	5,00	10,0	∞	
g	4,493	4,661	4,997	5,333	

Um unnötige Nullpunkts-Einstellungen zu vermeiden, stellt man die Spulen in der Ruhelage des Systems nicht genau senkrecht zueinander. Der Pegelschreiber zeigt dann in der Ruhelage einen mittleren Wert an. Bei dieser Einstellung wird der Ausschwingvorgang symmetrisch zum Mittelwert aufgezeichnet. Abb. 22 und Abb. 23 zeigen zwei mit dem Trägerfrequenzverfahren aufgezeichnete Abklingvorgänge.

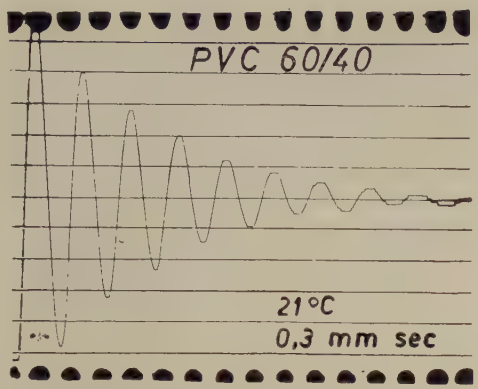


Abb. 22. Ausschwingvorgang des Torsionspendels in linearer Aufzeichnung bei 0,3 mm/s Papiervorschub

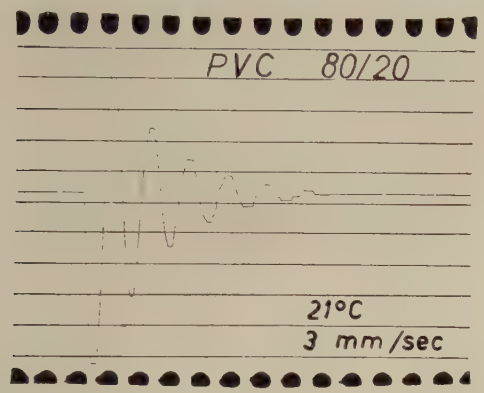


Abb. 23. Ausschwingvorgang des Torsionspendels in linearer Aufzeichnung bei 3 mm/s Papiervorschub

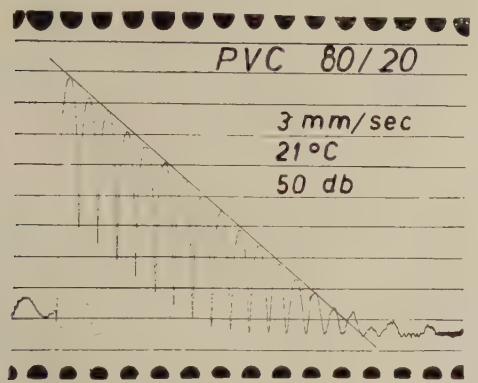


Abb. 24. Derselbe Auschwingvorgang wie in Abb. 23 in logarithmischer Aufzeichnung im Halbwellenbetrieb. Das Verhältnis der größten gemessenen Amplitude zur kleinsten beträgt etwa 1 : 100

Das Verfahren hat den Vorteil, daß man die Amplituden nicht nur im linearen, sondern auch im logarithmischen Maßstab schreiben kann. Hierbei müssen jedoch die Spulen in der Nullage exakt senkrecht zueinander stehen, um einen linearen Abfall der Amplituden auf dem Pegelschreiberstreifen zu erhalten. Abb. 24 zeigt den gleichen Abklingvorgang wie in Abb. 23, diesmal jedoch im Halbwellenbetrieb logarithmisch aufgezeichnet Die Gesamtbreite des Streifens entspricht einem Pegelunterschied von 50 dB. Man erkennt an der eingezeichneten Geraden, daß der Abklingvorgang bei einem Amplitudenunterschied von 1 : 100 streng dem logarithmischen Gesetz gehorcht. Ebenfalls bleibt der Abstand der Nulldurchgänge innerhalb der Meßgenauigkeit über den ganzen Bereich konstant. Daraus folgt, daß der Kunststoff ein lineares mechanisches Verhalten zeigt. W. Philippoff (36) gelangt bei der Untersuchung der Amplitudenabhängigkeit zu demselben Resultat.

2.4. *Abschätzung der Meßgenauigkeit*

Ganz generell geht in die Meßfehler die Ungenauigkeit der Bestimmung der Frequenz, des logarithmischen Dekrementes, der Temperatur und der geometrischen Probenabmessungen ein. Dazu kommen noch kleine Korrekturen infolge der Halterung und Einspannung der Proben, die sich rechnerisch schwer erfassen lassen. Außerdem können gegebenenfalls Inhomogenitäten und Anisotropien des Materials der Anlaß zu erheblichen Fehlern sein.

Die Meßgenauigkeit ist für jede Apparatur verschieden und stark abhängig vom Frequenzbereich und dem elastischen Modul und der inneren Dämpfung des Materials.

Für alle Resonanzmethoden (Masse-Feder-Systeme und Eigenschwingungen von Stäben) gilt folgendes: Mittlere Dämpfungen, die etwa einem Verlustfaktor von 0,05 bis 0,5 entsprechen, gestatten die genaueste Bestimmung der komplexen Moduln. Bei sehr kleinen Dämpfungen läßt sich zwar der Realteil eines elastischen Moduls genau bestimmen, bei der Messung des Verlustfaktors ist jedoch die Zusatzreibung in der Apparatur und in den Halterungen der Probe zu berücksichtigen. Mit steigender Dämpfung läßt oberhalb eines Verlustfaktors von 0,5 bis 1,0 die Meßgenauigkeit immer weiter nach, denn bei der Messung der Resonanzkurven wird die Bestimmung der Resonanzfrequenz wie auch der Halbwertsbreite immer unsicherer und bei der Auswertung der Abklingvorgänge die Ermittlung der Frequenz und des logarithmischen Dekrementes, da man sich mit steigender Dämpfung immer mehr dem aperiodischen Zerfall nähert, bei dem

von einer Definition der Frequenz keine Rede mehr sein kann.

Bei Methoden mit fortschreitenden Wellen, zu denen auch das Ultraschalldurchstrahlungsverfahren gehört, steigt die Meßgenauigkeit mit zunehmender Dämpfung. Nur bei allzu großen Dämpfungen ($\eta > 1$) nimmt sie wieder ab infolge der meßtechnischen Schwierigkeit, sehr große Amplitudenunterschiede genau zu bestimmen.

Im Durchschnitt dürfte der Meßfehler für die Moduln etwa $\pm 5\,\%$ und für die Verlustfaktoren etwa $\pm 10\,\%$ des jeweiligen Meßwertes betragen. Die beste Kontrolle der Meßgenauigkeit besteht in der Überprüfung der Reproduzierbarkeit eines Meßpunktes, der Streuung der Meßpunkte entlang einer Kurve, der Übereinstimmung der verschiedenen Meßverfahren und in dem Vergleich der verschiedenen Moduln untereinander nach den Formeln der Elastizitätstheorie. Aus derartigen Betrachtungen läßt sich folgern, daß die Meßgenauigkeit teilweise innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegt.

An zwei Stoffen, Polyvinylchlorid und mit Ruß gefülltem Gummi, die bei Zimmertemperatur nur eine geringe Dispersion aufweisen, wird in Abb. 25 und Abb. 26 gezeigt, wie die verschiedenen Meßverfahren mit durchaus befriedigender Genauigkeit aneinander anschließen. Der Durchmesser der Meßpunkte entspricht der oben angegebenen Meßgenauigkeit von $\pm 5\,\%$. In die Abbildungen sind Zahlen eingetragen, die die einzelnen Meßverfahren angeben. Es bedeuten:

1 Durchstrahlung ebener Platten bei senkrechtem Schalleinfall,
2 Dickenresonanzen ebener Platten,
3 Messung fortschreitender Biegewellen,
3a Messung fortschreitender Dehnwellen,
4 Biegeschwingung eines einseitig eingespannten Stabes,
4a dieselbe Methode unter Anwendung des Trägerfrequenzverfahrens,
5 Biegebeanspruchung bei sehr tiefen Frequenzen,
6 Torsionsschwingung stabförmiger Proben,
7 Torsionsbeanspruchung bei tiefen Frequenzen.

3. *Meßergebnisse*

Die Messungen wurden zum größten Teil an weichgemachtem Polyvinylchlorid durchgeführt. Bei diesem Stoff treten die

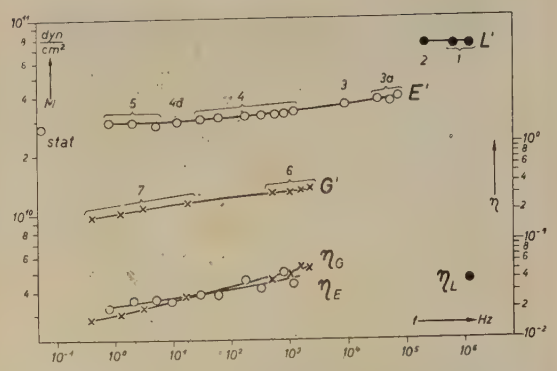


Abb. 25. Realteile und Verlustfaktoren des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls von Polyvinylchlorid als Funktion der Frequenz bei Zimmertemperatur

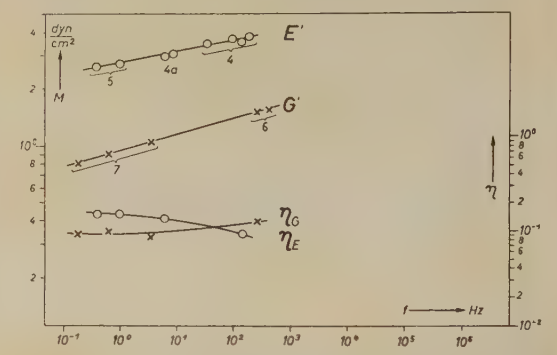


Abb. 26. Realteile und Verlustfaktoren des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls von mit Ruß gefülltem Gummi als Funktion der Frequenz bei Zimmertemperatur

interessierenden Dispersionsbereiche in dem meßtechnisch leicht zugänglichen Temperaturbereich von 20° C bis 90° C auf.

3.1. Vergleich des Dehnmoduls mit dem Longitudinalwellenmodul

Zunächst wurden der komplexe Elastizitätsmodul E^* und der komplexe Longitudinalwellenmodul L^* an einer Mischung aus 80 % Polyvinylchlorid und 20 % Dioktylphtalat gemessen. Alle Angaben der Mischungsverhältnisse in dieser Arbeit beziehen sich auf Gewichtsprozente. Die Einfriertemperatur dieses Stoffes liegt unterhalb 20° C, und der Volumenausdehnungskoeffizient beträgt im gemessenen Temperaturbereich etwa $5{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot {}^\circ\mathrm{C}^{-1}$*).

Abb. 27 zeigt den Verlauf der Realteile E' und L' der beiden Moduln als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen. Abb. 28 gibt die zugehörigen Verlustfaktoren wieder, und in Abb. 29 ist der

*) Diese Messung wurde freundlicherweise von Herrn Jacobs im Laboratorium für Viskosimetrie durchgeführt.

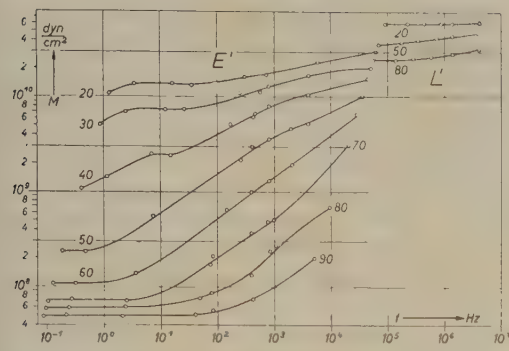


Abb. 27. Realteile des Elastizitätsmoduls und des Longitudinalwellenmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 80 : 20 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

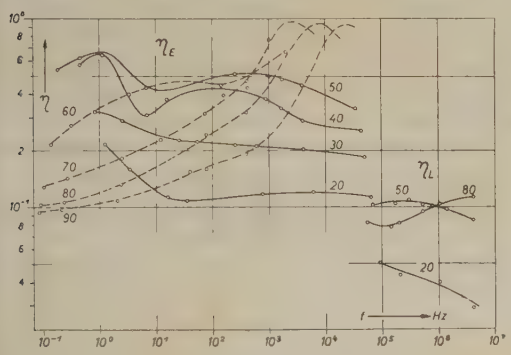


Abb. 28. Verlustfaktoren des Elastizitätsmoduls und des Longitudinalwellenmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 80 : 20 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

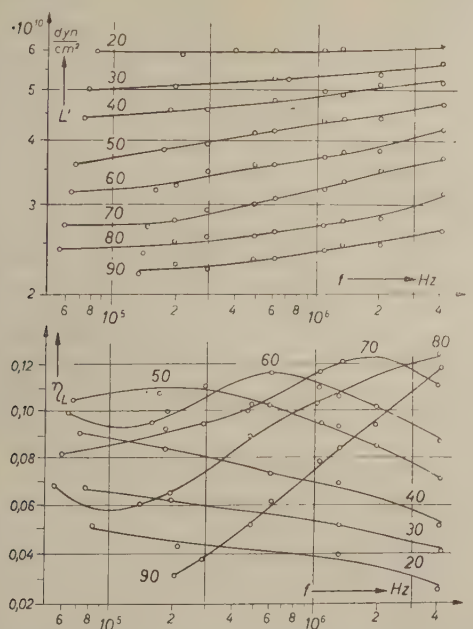


Abb. 29. Realteil und Verlustfaktor des Longitudinalwellenmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 80 : 20 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

Verlauf des Longitudinalwellenmoduls in vergrößertem Maßstab getrennt dargestellt. Bei den Messungen kam es in erster Linie darauf an, einen Überblick über das elastische Verhalten dieses Stoffes in einem möglichst großen Frequenzbereich zu erhalten. Die Kurvenformen lassen erkennen, daß beim Elastizitätsmodul zwei verschiedene Dispersionsgebiete vorliegen. Feinheiten gehen dadurch verloren, daß der Frequenzabstand der Meßpunkte teilweise zu groß ist. So verschwindet bei den E'-Kurven in Abb. 27 bei höheren Temperaturen der Charakter der Doppelstufe infolge des zu großen Meßpunktabstandes.

Besonders deutlich läßt sich beim Elastizitätsmodul in Abb. 27 oberhalb 60° C die Ausbildung des gummielastischen Bereiches verfolgen. Der Begriff „Gummielastizität" oder „gummielastischer Bereich" soll in dieser Arbeit nur für den Frequenzbereich benutzt werden, in dem der Ausgleichsvorgang im Stoff schnell verläuft im Vergleich zur Beanspruchungszeit (Periodendauer), in dem also die Voraussetzungen der einfachen Theorie der Gummielastizität erfüllt sind und in dem der Elastizitätsmodul dementsprechend frequenzunabhängig ist. In Übereinstimmung mit den molekularen Vorstellungen erstreckt sich der Bereich der Gummielastizität mit steigender Temperatur bis zu immer höheren Frequenzen, da die innere Beweglichkeit und damit die Geschwindigkeit der Ausgleichsvorgänge im Stoff zunimmt.

Polyvinylchlorid ist ein linearer hochpolymerer Stoff, der keine chemischen Vernetzungspunkte, sondern nur dynamische Haftpunkte besitzt (30, 32). Solche Haftpunkte können wandern, sich mit der Zeit auflösen oder neu entstehen. Die Tatsache, daß sich bei 90° C der gummielastische Bereich über drei Zehnerpotenzen der Frequenz erstreckt, erlaubt den Schluß, daß das Wandern und die Auflösung der Haftpunkte wesentlich langsamer vor sich geht als die übrigen Ausgleichsvorgänge, die zur Ausbildung des gummielastischen Bereiches führen. Bei noch tieferen Frequenzen, die bei den Messungen nicht erfaßt wurden, muß sich selbstverständlich das Wandern der Haftpunkte in einer weiteren Abnahme des Elastizitätsmoduls bemerkbar machen. Hier erfolgt der Übergang zum Fließbereich, wie sich z. B. aus den Messungen an Polyisobutylen von Tobolsky und McLoughlin (43) entnehmen läßt.

Die Abnahme des Elastizitätsmoduls im gummielastischen Bereich in Abb. 27 mit steigender Temperatur ist vermutlich durch die Abnahme der Zahl der Haftpunkte infolge der Volumenausdehnung zu erklären. Denn einer Abnahme des Vernetzungsgrades entspricht nach der Theorie der Gummielastizität eine Abnahme des Moduls.

Für einen Vergleich des Elastizitätsmoduls mit dem Longitudinalwellenmodul ist die anschauliche Bedeutung der Poisson-Konstanten aufschlußreich. Bezeichnet man mit ε die Dehnung eines Volumenelementes in der Beanspruchungsrichtung und mit μ die Poisson-Konstante, so beträgt die relative Volumenänderung

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon \qquad \text{für die Longitudinalwellenbeanspruchung} \qquad [18]$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon\,(1 - 2\,\mu) \qquad \text{für die Dehnbeanspruchung} \qquad [19]$$

Mit der Volumenänderung ist die Änderung der mittleren Atomabstände verbunden. Infolgedessen bilden die zwischenatomaren Anziehungskräfte einen Energiemechanismus, der neben dem Mechanismus der Valenzwinkelverbiegung und dem Entropiemechanismus der Gummielastizität die Größe des elastischen Moduls bestimmt. Die bei der Atomabstandsänderung auftretenden Kräfte sind wesentlich größer als die der anderen Mechanismen. Daher lassen sich die Meßergebnisse der Abb. 27 und 29 folgendermaßen deuten:

Beim Longitudinalwellenmodul ist die Volumenänderung stets proportional zur Dehnung. Dieser Modul wird unabhängig von der Frequenz und Temperaturlage des Meßbereiches ganz überwiegend vom Energiemechanismus der Atomabstandsänderungen beherrscht und zeigt nur eine relativ geringe Dispersion, wie aus Abb. 29 hervorgeht.

Da die Poisson-Konstante nur Werte zwischen etwa 0,3 bis 0,5 annehmen kann, ist die Volumenänderung beim Elastizitätsmodul in jedem Falle kleiner als beim Longitudinalwellenmodul und kann im gummielastischen Bereich ($\mu = 0{,}5$) sogar praktisch vollkommen verschwinden. Daher ist der Elastizitätsmodul stets kleiner als der Longitudinalwellenmodul. Im Hauptdispersionsgebiet, wo der Übergang von der Entropie- zur Energie-Elastizität stattfindet, ändert er seine Größe um Zehnerpotenzen, wie aus Abb. 27 hervorgeht.

Beim Longitudinalwellenmodul und beim Elastizitätsmodul sind Mechanismen mit unterschiedlichen Größenordnungen der wirksamen Kräfte in verschiedenem Maße an der Elastizität des Stoffes beteiligt. Daher ist es verständlich, daß bei beiden Beanspruchungsarten die räumliche und zeitliche Folge der Platzwechselprozesse und damit auch das Dispersionsverhalten grundverschieden ist.

Die Meßergebnisse bestätigen diese Aussage. Das Dämpfungsmaximum des Longitudinalwellenmoduls in Abb. 29 liegt für 50° C bei $2 \cdot 10^5$ Hz und für 70° C bei $2 \cdot 10^6$ Hz. Die entsprechenden Maxima des Elastizitätsmoduls in Abb. 28 liegen etwa bei $5 \cdot 10^2$ Hz und $3 \cdot 10^3$ Hz. (Für den letzten Wert ließ sich die absolute Größe der Dämpfung nicht genau bestimmen, daher wurden die Meßpunkte nicht in die Abbildung eingetragen.) Bei 70° C liegt die obere Frequenzgrenze des gummielastischen Bereiches des Elastizitätsmoduls bei etwa 5 Hz. Dem entspricht beim Longitudinalwellenmodul die Frequenz von rund 10^5 Hz, unterhalb derer der Modul annähernd frequenzunabhängig wird.

Auf die Diskussion von Feinheiten möge hier verzichtet werden; denn für einen eingehenderen Vergleich ist es unumgänglich, verschiedene Moduln nicht nur im selben Temperaturbereich, sondern auch im gleichen Frequenzbereich zu untersuchen, der nach Möglichkeit mehrere Zehnerpotenzen umfassen soll.

Ein solcher Vergleich des Elastizitätsmoduls und des Longitudinalwellenmoduls über einen größeren gemeinsamen Frequenzbereich hinweg ist experimentell recht schwierig. Zur Erzeugung einer reinen Dehnbeanspruchung muß der Durchmesser des Probestabes klein sein im Verhältnis zur Wellenlänge. Daher gelangt man oberhalb einer Frequenz von rund 10^5 Hz zu extrem kleinen Querabmessungen. Umgekehrt ist bei der Erzeugung einer Longitudinalwellenbeanspruchung ein Plattendurchmesser erforderlich, der groß ist im Vergleich zur Wellenlänge. Das würde unterhalb einer Frequenz von etwa 10^5 Hz zu übermäßig großen Apparaturdimensionen führen.

Im Hörfrequenzbereich ist zwar eine Methode zur Bestimmung des dynamischen Kompressionsmoduls bekannt (10, 29). Jedoch sind Kompressionsmodul und Longitudinalwellenmodul nicht identisch, und die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen gerade, daß das Relaxationsverhalten stark von der Beanspruchungsart abhängt, und daß die bekannten Beziehungen der Elastizitätstheorie für eine Umrechnung der Moduln ineinander nicht immer ausreichen. Weit über die angegebenen Frequenzgrenzen hinausgehende Messungen würden sich nur durch einen hohen experimentellen Aufwand bewerkstelligen lassen.

3.2. *Vergleich des Elastizitätsmoduls mit dem Schubmodul unterhalb der Einfriertemperatur*

Bedeutend einfacher ist es hingegen, den dynamischen Elastizitätsmodul und den dynamischen Schubmodul in einem größeren gemeinsamen Frequenzbereich zu messen. Darum widmen sich die weiteren Untersuchungen dem Vergleich dieser beiden Moduln.

Zunächst soll das Dispersionsverhalten unterhalb der Einfriertemperatur untersucht werden. Die Abb. 30 und 31 zeigen den Verlauf der dynamischen Moduln, des Schubmoduls G, des Elastizitätsmoduls E und des Longitudinalwellenmoduls L, von Polymethacrylsäuremethylester (Plexiglas M 33 der Firma Röhm & Haas, Darmstadt) und von weichgemachtem Polyvinylchlorid (PVC: Dioktylphtalat 90 : 10 der Firma BASF, Ludwigshafen) bei Zimmertemperatur. Die Durchmesser der Meßpunkte entsprechen einer Meßgenauigkeit von $\pm 5\,\%$ des jeweiligen Meßwertes. Wie bereits bei der Abschätzung der Meßgenauigkeit erwähnt wurde, läßt die geringe Streuung der Punkte erkennen, daß die tatsächliche Meßgenauigkeit größer ist. Beide Proben wurden sorgfältig getempert und der Abbau der inneren Spannungen spannungsoptisch und durch Messung der Längenänderungen bei der Temperung kontrolliert.

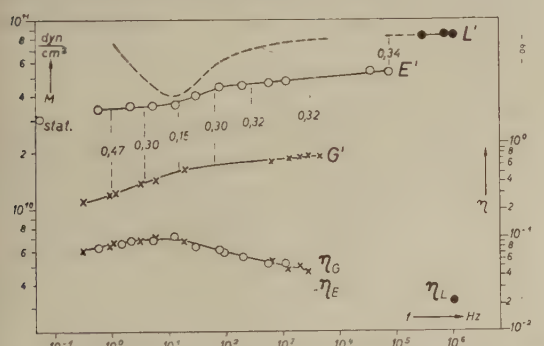


Abb. 30. Realteile und Verlustfaktoren des Elastizitäts-, des Schub- und des Longitudinalwellenmoduls von Polymethacrylsäuremethylester als Funktion der Frequenz bei 24,5° C

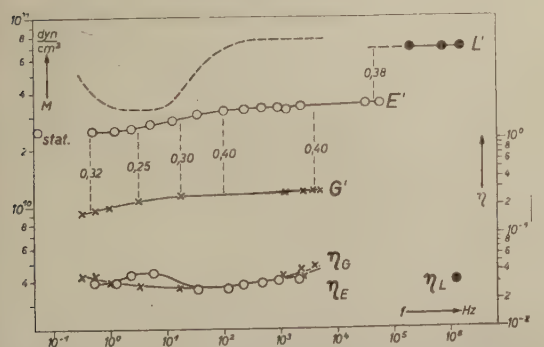


Abb. 31. Realteile und Verlustfaktoren des Elastizitäts-, des Schub- und des Longitudinalwellenmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz bei 24,5° C

In Abb. 30 durchlaufen sowohl der Dehnmodul als auch der Schubmodul ein Dispersionsgebiet. Die Änderung der Moduln ist nicht groß. Sie liegt jedoch eindeutig außerhalb der Fehlergrenzen, wie die Kontrollmessungen in Abb. 25 und 26 zeigen. Da sich der Stoff weit unterhalb der Einfriertemperatur befindet, handelt es sich hier um ein sogenanntes „Nebendispersionsgebiet dieses Stoffes im eingefrorenen Bereich“ (7, 11, 24, 27, 40, 20). Der „Dispersionsschwerpunkt“ (Wendepunkt der Dispersionskurve des Realteiles des Moduls) liegt beim E-Modul bei etwa 30 Hz und beim G-Modul bei etwa 2 Hz. Derselbe Anstieg des Schubmoduls im Bereich zwischen 1 Hz und 10 Hz wird auch von Deutsch, Hoff und Reddish (11) angegeben.

Zunächst erscheint es verwunderlich, daß die Verlustfaktoren der beiden Moduln praktisch gleich groß sind und bei ihnen keine Verschiebung der Dispersionsbereiche gegeneinander zu bemerken ist. Rechnet man die Verlustfaktoren in die Imaginärteile der Moduln um (nur für diese gelten die Aussagen der phänomenologischen Dispersionstheorie in einfacher Weise), so ergibt sich eine unterschiedliche Frequenzlage beider Kurven. Aus der Form der Verlustfaktoren läßt sich jedoch abschätzen, daß diese Erklärung allein nicht ausreicht, sondern daß wahrscheinlich ein zweiter Prozeß überlagert ist. Man könnte z. B. annehmen, daß der zweite Mechanismus im Zusammenhang mit dem ziemlich gleichmäßigen Anstieg des Moduls im gesamten Frequenzbereich steht und den Hauptanteil des Verlustfaktors liefert, im Gegensatz zu dem ersten Platzwechselmechanismus, der nur wenig zur inneren Dämpfung des Stoffes beiträgt und sich nur etwa über eine Zehnerpotenz der Frequenz erstreckt. Auf diese Deutung wird weiter unten zurückgegriffen.

Mit Hilfe der Beziehung [1] und [2] (siehe Einleitung) läßt sich aus E und G oder aus L und E die Poisson-Konstante berechnen. Für verschiedene Frequenzen sind die so ermittelten Werte in die Abbildung eingetragen. Die Streuung der Meßpunkte für E' und G' um die eingezeichneten

Kurven beträgt etwa ± 2% der Meßwerte. Daraus folgt für die Poisson-Konstante eine Meßgenauigkeit von etwa ± 10%. Bei Berücksichtigung dieser Fehlergrenzen durchläuft die Poisson-Konstante eindeutig ein Minimum bei etwa 10 Hz. Außerhalb des Dispersionsbereiches stimmen die aus E' und G' und die aus L' und E' berechneten Werte gut überein. An Hand der Beziehungen [1] und [2] läßt sich zeigen, daß die Poisson-Konstante schon bei kleinen Änderungen der Moduln erheblich schwankt. Ein Vergleich der verschiedenen Moduln nach diesen Beziehungen liefert daher außerhalb der Dispersionsgebiete eine empfindliche Kontrolle der absoluten Meßgenauigkeit.

Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf des Longitudinalwellenmoduls wieder, der nach den Gleichungen [1] und [2] aus den Meßwerten von E' und G' berechnet wurde. Er durchläuft bei etwa 10 Hz ein beachtliches Minimum. Auch hier gehen die Meßfehler stark in die Rechnung ein. Das Auftreten des berechneten Minimums an sich ist jedoch als gesichert anzusehen.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Messungen an weichgemachtem Polyvinylchlorid in Abb. 31 vor. Auch hier liegen die Dispersionsschwerpunkte des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls etwa um eine Zehnerpotenz der Frequenz auseinander. Die für die Poisson-Konstante und für den Longitudinalwellenmodul berechneten Werte durchlaufen dementsprechend ein Minimum bei etwa 3 Hz. Außerhalb der Dispersionsgebiete stimmen die aus E' und G' und die aus E' und L' berechneten Werte der Poisson-Konstanten ebenfalls wieder innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Beim Polyvinylchlorid ist der gleichmäßige Anstieg des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls im gesamten Frequenzbereich wesentlich geringer als beim Polymethacrylsäuremethylester in Abb. 38. Im Einklang mit der bei diesem Stoff versuchten Deutung der Überlagerung zweier Relaxationsmechanismen liegt der dem zweiten Mechanismus zugeordnete Verlustfaktor bei tieferen Werten. Daher können die zu dem engeren Relaxationsbereich gehörigen Dämpfungsanteile deutlicher hervortreten. Wie zu erwarten ist, sind sie um etwas mehr als eine Zehnerpotenz der Frequenz gegeneinander verschoben. Ob diese Deutung schlüssig ist, können erst weitere Messungen an anderen Stoffen klären.

An diese Ergebnisse schließt sich die Frage an, in welcher Beziehung das Nebenrelaxationsgebiet zu dem Hauptrelaxationsgebiet oberhalb der Einfriertemperatur steht, und ob die Hauptrelaxationsgebiete des Elastizitätsmoduls und des Schubmoduls ebenfalls um eine Zehnerpotenz der Frequenz auseinander liegen. Diese Fragen sollen im folgenden Abschnitt untersucht werden.

3.3. *Vergleich des Elastizitätsmoduls mit dem Schubmodul oberhalb der Einfriertemperatur*

Die folgenden Messungen wurden an einer Mischung aus 90% Polyvinylchlorid und 10% Dioktylphtalat durchgeführt. Mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten wurde die Einfrierungstemperatur des Stoffes bestimmt. Sie liegt etwa bei 40° C. Es ist möglich, daß die Angabe des Weichmachergehaltes nicht exakt ist, und daß sich die im folgenden untersuchte Probe in ihrer Zusammensetzung von der bei den vorangehenden Messungen benutzten Probe ein wenig unterscheidet. Denn zur Beseitigung der inneren Spannungen muß der Stoff auf ziemlich hohe Temperaturen erhitzt werden, so daß ein kleiner Teil des Weichmachers ausdampft.

Die Abb. 32 und 34 geben den Realteil des Elastizitäts- und des Schubmoduls, Abb. 33 und 35 die zugehörigen Verlustfaktoren wieder. Die Dispersionskurven der Realteile der Moduln zeigen den Charakter einer Doppelstufe. Das deutet auf das Vorhandensein zweier verschiedener Relaxa-

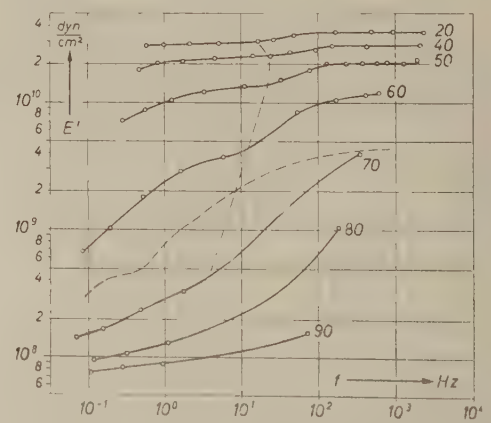


Abb. 32. Realteil des Elastizitätsmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen. Die eine gestrichelte Linie gibt die zugehörige Dispersionskurve des Schubmoduls bei 60° C wieder, und die andere gestrichelte Linie deutet die untere Frequenzgrenze des Nebendispersionsgebietes an

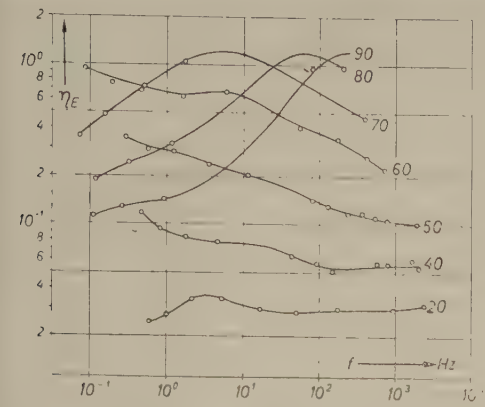


Abb. 33. Verlustfaktor des Elastizitätsmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

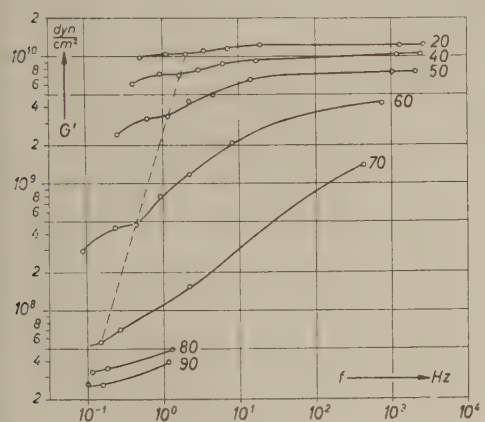


Abb. 34. Realteil des Schubmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen. Die gestrichelte Linie deutet die untere Frequenzgrenze des Nebendispersionsgebietes an

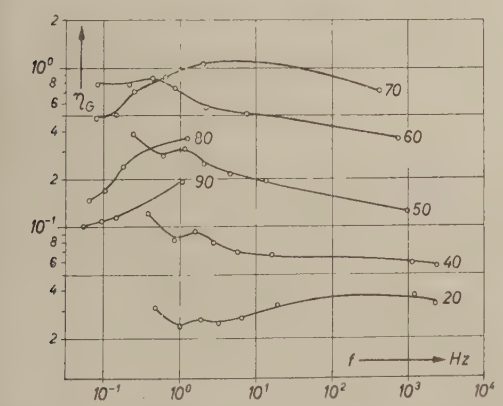


Abb. 35. Verlustfaktor des Schubmoduls von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

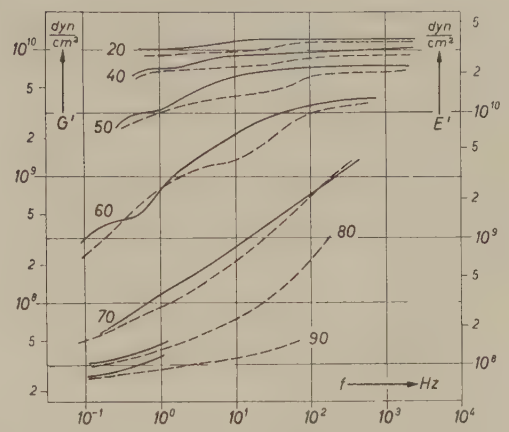


Abb. 36. Vergleichende Darstellung der Realteile des Elastizitätsmoduls (gestrichelte Kurven) und des Schubmoduls (ausgezogene Kurven) von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

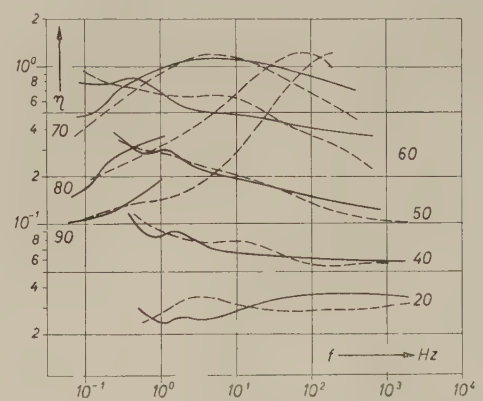


Abb. 37. Vergleichende Darstellung der Verlustfaktoren des Elastizitätsmoduls (gestrichelte Kurven) und des Schubmoduls (ausgezogene Kurven) von Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 als Funktion der Frequenz. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

tionsmechanismen hin. Dementsprechend sind auch bei den Verlustfaktorkurven schwache Nebenmaxima festzustellen.

Unterhalb der Einfriertemperatur erscheint bei 20 ° C in den Abb. 32 und 34 wieder das im vorigen Abschnitt behandelte Nebendispersionsgebiet. Die Dispersionsschwerpunkte beim Elastizitätsmodul und beim Schubmodul liegen auch hier bei verschiedenen Frequenzen.

Dieses Nebendispersionsgebiet, das sich bei jedem der beiden Moduln etwa über eine Zehnerpotenz der Frequenz erstreckt, scheint sich oberhalb der Einfriertemperatur dem Hauptdispersionsgebiet als Nebenerscheinung zu überlagern. Das geht be-

sonders deutlich aus Abb. 36 hervor, in der die Dispersionskurven der beiden Moduln gemeinsam dargestellt sind. Nach Gleichung [1] (siehe Einleitung) ist der Schubmodul im eingefrorenen Bereich etwa um den Faktor 2,6 und im gummielastischen Bereich um den Faktor 3 kleiner als der Elastizitätsmodul. Daher wurden im Interesse der Übersichtlichkeit die Koordinatenmaßstäbe der beiden Moduln um den Faktor 3 gegeneinander verschoben.

Aus dieser Abbildung läßt sich ersehen, daß die Dispersionskurven der beiden Moduln ungefähr zusammenfallen, wenn man sich die dem Nebendispersionsgebiet zugehörigen Stufen fortdenkt. Dasselbe gilt für die Verlustfaktoren in Abb. 37. Zumindest kann man feststellen, daß die Hauptdispersionsgebiete beim Elastizitätsmodul und beim Schubmodul um wesentlich weniger als eine Zehnerpotenz der Frequenz gegeneinander verschoben sind. Beim Übergang zum gummielastischen Bereich bei 90° C und 10^{-1} Hz fallen die Verlustfaktoren beider Moduln zusammen, und die Realteile unterscheiden sich genau um den Faktor 3. Das entspricht den theoretischen Erwartungen und liefert eine gute Kontrolle der absoluten Meßgenauigkeit.

In den Abb. 32 und 34 ist die untere Frequenzgrenze der Nebendispersionsstufe bei den verschiedenen Temperaturen durch eine gepunktete Linie verbunden. Diese Linien sind in Abb. 38 für den Elastizitätsmodul und den Schubmodul als Funktion der Temperatur und der Frequenz dargestellt. Aus der Darstellung geht hervor, daß die Nebendispersionsgebiete bei beiden Moduln auch bei höheren Temperaturen um etwa eine Zehnerpotenz der Frequenz auseinander liegen im Gegensatz zum Verhalten der Hauptdispersionsgebiete. Entgegen den Voraussagen der Platzwechseltheorie verschiebt sich das Nebendispersionsgebiet mit steigender Temperatur nach

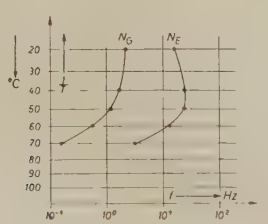


Abb. 38. Lage der Nebendispersionsgebiete des Schubmoduls $N(G)$ und des Elastizitätsmoduls $N(E)$ als Funktion der Frequenz und der Temperatur. Die beiden Punkte bei 70°C sind experimentell unsicher und sollen nur die vermuteten Werte angeben.

tiefen Frequenzen. Auf die Deutung dieser Erscheinung soll erst bei der Diskussion der Meßergebnisse eingegangen werden.

4. *Diskussion der Meßergebnisse*

4.1. *Gekoppelte und ungekoppelte Systeme*

Bei der Diskussion der Meßergebnisse soll zunächst untersucht werden, welche Aussagen über den Ablauf der molekularen Platzwechselvorgänge gemacht werden können. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, reicht die phänomenologische Betrachtungsweise der Nachwirkungstheorie nicht aus, der Dispersionskurve eines elastischen Moduls ein eindeutiges mechanisches Modell zuzuordnen. Einer Dispersionskurve, die sich über viele Zehnerpotenzen der Frequenz erstreckt, können in jedem Fall ein ungekoppeltes oder ein gekoppeltes Modell zugrunde liegen. Zwischen beiden Modellen sind beliebige Übergangsformen möglich. Der Übersichtlichkeit halber sollen jedoch zunächst die beiden Extremfälle diskutiert werden.

Beim ersten Modell sind alle elementaren Relaxationsmechanismen unabhängig voneinander und werden linear superponiert. Unter der Einwirkung einer äußeren Kraft werden alle Elemente des Systems gleichzeitig beansprucht.

Beim zweiten Modell sind alle Elemente untereinander gekoppelt. (Die verschiedenen Möglichkeiten der Kopplung werden weiter unten im Zusammenhang diskutiert.) Im Interesse einer klaren Gegenüberstellung sollen nur die Koppelungen berücksichtigt werden, bei denen der Platzwechsel eines benachbarten zweiten Elementes erst möglich wird, wenn der Platzwechsel des ersten Elementes erfolgt ist (z. B. infolge sterischer Hinderung). Die Einwirkung einer äußeren Kraft pflanzt sich dann mit einer Geschwindigkeit, die durch die Relaxationszeiten der Elemente und die Art der Koppelung bestimmt wird, von einem Element auf das benachbarte fort. Die Elemente werden nacheinander beansprucht.

Es erhebt sich nun die spezielle Frage, ob man an Hand der gemessenen Dispersionskurven unter Zuhilfenahme molekularer Vorstellungen entscheiden kann, ob die einzelnen Platzwechselvorgänge im Stoff unabhängig voneinander ablaufen oder ob sie miteinander gekoppelt sind. Dabei soll im folgenden unter dem Begriff Platzwechsel stets der „gesteuerte Platz-

wechsel" im Sinne der Prandtlschen Theorie verstanden werden (37, 38).

Sind die Platzwechselvorgänge im Stoff unabhängig voneinander, dann kann ein über mehrere Zehnerpotenzen der Frequenz ausgedehntes Dispersionsgebiet nur dadurch zustande kommen, daß sich die Relaxationszeiten der einzelnen Elementarprozesse ebenfalls um Zehnerpotenzen voneinander unterscheiden. Für die Relaxationszeit τ eines einzelnen Platzwechselprozesses gilt die vereinfachte Gleichung der Platzwechseltheorie:

$$\ln \tau = \frac{\Delta U^*}{kT} + C \quad \text{mit } C = \text{const.} \qquad [20]$$

Betrachtet man einen Umlagerungsvorgang mit einer großen Relaxationszeit τ_1 und einen zweiten Vorgang mit einer kleinen Relaxationszeit τ_2, so besteht zwischen τ_1 und τ_2 die Beziehung:

$$\ln \tau_1 - \ln \tau_2 = \frac{\Delta U_1^* - \Delta U_2^*}{kT} + C_1 - C_2 \cdot \qquad [21]$$

Sofern man die Aktivierungsenergie als konstant betrachtet, folgt daraus, daß τ_1 und τ_2 mit steigender Temperatur zusammenrücken. Diese Erscheinung wird noch verstärkt, wenn sich beide Aktivierungsenergien mit wachsender Temperatur um den gleichen Faktor verkleinern. Der Fall, daß die Differenz beider Aktivierungsenergien mit steigender Temperatur zunimmt, dürfte normalerweise weniger wahrscheinlich sein. (Die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Temperatur soll weiter unten in einem besonderen Abschnitt im Zusammenhang besprochen werden.) Wie bereits von Tuckett (44) diskutiert wird, führen die oben angeführten Überlegungen zu dem Schluß, daß die Dispersionskurve eines elastischen Moduls mit steigender Temperatur auf einen engeren Frequenzbereich zusammenrückt. In Abb. 39 wird diese Erscheinung schematisch dargestellt.

Man gelangt daher unter Berücksichtigung der Aussagen der Platzwechseltheorie zu dem Ergebnis, daß in einem System von ungekoppelten Elementarprozessen die Dispersionskurven der elastischen Moduln bei

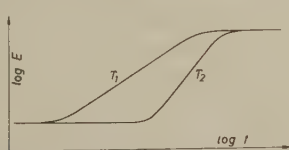


Abb. 39. Idealisierte Dispersionskurve eines Stoffes mit ungekoppelten Elementarmechanismen bei zwei verschiedenen Temperaturen ($T_1 < T_2$).

hohen Temperaturen steiler verlaufen müssen als bei tiefen Temperaturen. Solche Kurven lassen sich nicht nach der Methode der reduzierten Variablen durch eine Verschiebung der Frequenzskala zur Deckung bringen.

Im zweiten Modell mit gekoppelten Elementarprozessen liegen andere Verhältnisse vor. Bei diesem Modell reicht es im einfachsten Fall vollkommen aus, daß nur ein einziger Typ völlig gleicher Platzwechselprozesse im Stoff auftritt. Die Form und der Frequenzumfang der Dispersionskurve werden unter dieser Voraussetzung allein durch die Art und Weise bestimmt, in der ein Umlagerungsprozeß den anderen nach sich zieht. Da die Umlagerungen nacheinander erfolgen, ist im Relaxationszeitenspektrum des gesamten Modells die kleinste Relaxationszeit durch die Relaxationszeit des Einzelprozesses festgelegt. Die größte Relaxationszeit des Gesamtsystems entspricht etwa der Zeit, die für den vollständigen Ablauf aller Umlagerungen benötigt wird. Sie kann daher um Größenordnungen von der Relaxationszeit der Elementarumlagerungen abweichen.

Wenn man weiterhin annimmt, daß die durch die Art der Koppelung bedingte zeitliche Reihenfolge der elementaren Platzwechsel praktisch unabhängig von der Temperatur ist, so gelangt man zu dem Schluß, daß die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven dieses speziellen Modells sich durch eine Verschiebung der Frequenzskala zur Deckung bringen lassen (siehe auch 41). Die aus dem Verschiebungsfaktor ermittelte Aktivierungsenergie und Relaxationszeit entsprechen den zugehörigen Größen des Elementarprozesses.

Sind in dem zweiten Modell der gekoppelten Mechanismen mehrere Arten von Umlagerungsprozessen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Relaxationszeiten vertreten, so liegen wesentlich kompliziertere Verhältnisse vor, und man wird nicht erwarten, daß die Dispersionskurve bei einer Temperaturänderung die gleiche Form behält. Sobald sich die Dispersionskurven nach der Methode der reduzierten Variablen zur Deckung bringen lassen, darf man daher mit einiger Sicherheit annehmen, daß der molekulare Ablauf der Umlagerungsprozesse einem Modell entspricht, bei dem eine Reihe von Platzwechseln gleichen Typs in einer durch die Art der Koppelung festgelegten Weise nacheinander ausgeführt werden.

Weitere Aufschlüsse über die molekularen Mechanismen ergeben sich aus der speziellen Form der Dispersionskurve. Falls in der Dispersionskurve eines elastischen Moduls diskrete Stufen und in der zugehörigen Kurve des Verlustfaktors dementsprechend mehrere Maxima auftreten, so wird man in jedem Fall auf das Vorhandensein verschiedener Mechanismen schließen dürfen.

4.2. Der Begriff des Platzwechselkomplexes

Im Anschluß an diese allgemeinen Betrachtungen über gekoppelte und ungekoppelte Systeme soll nun diskutiert werden, welche Aussagen über die Platzwechselprozesse und die Art der Koppelung gemacht werden können unter Berücksichtigung des molekularen Aufbaues hochpolymerer Stoffe.

Der Platzwechseltheorie liegt die Vorstellung zugrunde, daß ein Teilchen spontan von einer Gleichgewichtslage zu einer anderen hinüberwechselt, sobald es infolge der Fluktuation der Wärmebewegung kurzzeitig eine ausreichende Energie auf sich vereinigt. Bei Hochpolymeren werden vor allem Seiten- und Endgruppen der Kettenmoleküle und kleinere Teile der Hauptkette, die Kettensegmente, als derartige Teilchen angesehen, die sich im Sinne der Platzwechseltheorie als Ganzes spontan umlagern können.

Da im Stoff die Kettenmoleküle eng zusammenliegen, müssen bei solchen Umlagerungen auch die umliegenden Atomgruppen der benachbarten Ketten Platzwechsel oder zumindest eine vorübergehende Entfernung aus der Ruhelage ausführen. In dieser Arbeit sollen das Teilchen, das die Bewegung ausführt, und die Umgebung, die dadurch beeinflußt wird, zusammen als „Platzwechselkomplex" bezeichnet werden (siehe auch 47 und anschließende Diskussion). Nach dieser Bezeichnungsweise gibt es z. B. einen Platzwechselkomplex für eine Seitengruppenumlagerung, einen Platzwechselkomplex für eine Segmentumlagerung usw.

Alle diese Komplexe sind dreidimensionale Gebilde und stellen die räumliche Einheit dar, in der eine spontane Umlagerung stattfindet und sich auswirkt. Je dichter die Moleküle zusammenliegen, desto größer ist die Umgebung, die von der Bewegung eines Teilchens beeinflußt wird, desto größer ist dementsprechend auch der Platzwechselkomplex. Mit steigender Temperatur werden infolge der Volumenausdehnung die mittleren Atomabstände und das freie Volumen im Stoff immer größer, daher sinkt die Größe des Platzwechselkomplexes. Da die Höhe der Aktivierungsenergie von der Größe des Platzwechselkomplexes und der zwischenmolekularen Kräfte abhängt, wird man ebenfalls eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit wachsender Temperatur vermuten. Eine solche Abnahme wird von verschiedenen Autoren experimentell bestätigt (4, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 17, 25, 43, 45).

In Abb. 40 wird die Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von Polyisobutylen nach Messungen von Tobolsky und McLoughlin (50) wiedergegeben. Oberhalb der Einfriertemperatur, die bei diesem Stoff etwa bei — 75° C liegt, nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur zunächst stark ab, um dann bei höheren Temperaturen einem konstanten Wert zuzustreben. Ein solches Verhalten ist für alle hochpolymeren Stoffe charakteristisch.

Die Änderung der Aktivierungsenergie läßt sich nicht allein aus der Änderung der zwischenmolekularen Kräfte mit der Temperatur erklären. Frenkel (18) berechnet z. B. für eine solche Änderung sowohl in Kristallen wie auch in Flüssigkeiten einen Wert in der Größenordnung von 10^{-2} kcal/Mol °C. Es liegt daher nahe, zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie die Änderung der Größe des Platzwechselkomplexes mit heranzuziehen. Derartige Überlegungen wurden bereits von Jenckel (49) durchgeführt, der von der Vorstellung ausgeht, daß bei tiefen Temperaturen das sich umlagernde Teilchen durch einen relativ starren Käfig der Nachbarteilchen an der Bewegung gehindert wird. Bei der Umlagerung des Zentralteilchens müssen daher gleichzeitig die Nachbarteilchen eine Bewegung ausführen, was zu einer erhöhten Aktivierungsenergie führt. Bei steigender Temperatur lockert sich dieser Käfig immer weiter auf. Die Bewegung eines Teilchens wird immer unabhängiger von der seiner Nachbarn, und die Aktivierungsenergie sinkt solange, bis die Käfigwirkung erlischt und das Teilchen nur noch die van der Waalsschen Kräfte seiner Umgebung zu überwinden hat.

Auch Wirtz (46) führt die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie bei Wasser auf Strukturänderungen zurück, was einer Änderung des hier definierten Platzwechselkomplexes entspricht.

4.3. Die Koppelung zwischen den Platzwechselkomplexen

Nach der Diskussion des Begriffes „Platzwechselkomplex" soll nun die Frage nach der Koppelung zwischen den einzelnen Umlagerungsprozessen untersucht werden. Folgende Arten der Koppelung sind möglich:

1. Wenn infolge der Einwirkung einer äußeren Kraft die Spannung über den Querschnitt der Probe zunächst gleichmäßig verteilt ist und an einer Stelle durch einen Platzwechsel ein Spannungsausgleich erfolgt, so müssen die benachbarten Platzwechselkomplexe diesen Teil der Spannung mit übernehmen. Bei ihnen ist jetzt infolge der erhöhten Spannung ein Platzwechsel begünstigt (siehe auch R. Becker (5)).

2. Die Bewegungen der einzelnen Teilchen sind nicht unabhängig voneinander, da sie durch die chemischen Bindungen

der Kettenmoleküle zusammengehalten werden.

3. Vor allen Dingen bei tieferen Temperaturen, wenn die Moleküle dicht zusammenliegen, ist eine Umlagerung von einer Potentialmulde in die andere oft erst dann möglich, wenn vorher ein Nachbarteilchen diese Mulde geräumt hat. Diese Art der Koppelung ist von der Größe des freien Volumens und damit von der Temperatur abhängig. Ihr Einfluß schwindet bei höheren Temperaturen.

Infolge dieser Koppelungen kann ein großer Teil der Umlagerungsprozesse nicht gleichzeitig, sondern nur nacheinander ablaufen. Dabei kann eine direkte gegenseitige Beeinflussung nur zwischen zwei benachbarten Platzwechselkomplexen stattfinden. Bei weiter voneinander entfernten Komplexen ist die Beeinflussung erst nach der sukzessiven Umlagerung der dazwischen liegenden Teilchen möglich.

Unterhalb der Einfriertemperatur, wo die Hauptketten praktisch festliegen, darf man daher die Bewegung der End- und Seitengruppen der Moleküle über größere Entfernungen hinweg als unabhängig voneinander ansehen. Nur die direkt benachbarten Gruppen können in Wechselwirkung treten. Für diesen Temperaturbereich ist das weiter oben beschriebene erste Modell der voneinander unabhängigen Elementarmechanismen zutreffend. Die Dispersionskurven der elastischen Moduln werden daher je nach der Zahl der möglichen Umlagerungsprozesse mehrere Stufen aufweisen, wobei die Prozesse mit großen Aktivierungsenergien bei tiefen und die Prozesse mit kleinen Aktivierungsenergien bei hohen Frequenzen in Erscheinung treten. Ein derartiger ungekoppelter Umlagerungsvorgang ist z. B. in den Dispersionskurven der Abb. 30 und 31 zu erkennen.

Oberhalb der Einfriertemperatur werden auch die Kettensegmente beweglich. In diesem Temperaturbereich können sich die Koppelungserscheinungen voll auswirken, und den physikalischen Vorgängen im Stoff entspricht das weiter oben beschriebene Modell der gekoppelten Elementarmechanismen. Wird ein Körper in diesem Zustand von einer gewissen Zeit an einer äußeren Kraft unterworfen, so treten gleichzeitig an vielen räumlich voneinander getrennten Stellen Umlagerungen („Primärumlagerungen") ein, von denen jede zu einer Folge weiterer Platzwechsel Anlaß gibt. Man kann sich daher vorstellen, wie sich von jedem derartigen Ausgangspunkt eine „Welle" von Umlagerungsprozessen mit einer gewissen Geschwindigkeit ausbreitet, die durch die Relaxationszeit des Einzelvorganges und die Art der Koppelung bestimmt wird. Diese „Wellen" durchdringen und beeinflussen sich nach einer gewissen Zeit gegenseitig und klingen erst dann ab, wenn ein neues Gleichgewicht der Kräfte erreicht ist.

Ist die Beanspruchungszeit (Periode der Wechselbeanspruchung) vergleichbar mit der Relaxationszeit eines Einzelvorganges, so können nur die räumlich getrennten „Primärumlagerungen" stattfinden. Je größer die Beanspruchungszeit ist, desto weiter kann sich die „Welle" der gekoppelten Vorgänge ausbreiten, desto größer ist demnach die Zahl der aufeinander folgenden Platzwechsel.

Für die weitere Diskussion erscheint es zweckmäßig, das Temperaturgebiet oberhalb der Einfriertemperatur in zwei Bereiche aufzuspalten. Der erste Bereich umfaßt etwa das Gebiet, in dem sich die scheinbare Aktivierungsenergie stark ändert; daran schließt sich nach höheren Temperaturen hin der zweite Bereich an, in dem die Aktivierungsenergie in erster Näherung konstant ist. Wie Abb. 40 zeigt, gehen beide Bereiche stetig ineinander über, so daß sich keine scharfe Grenze ziehen läßt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich beim Durchlaufen des ersten Temperaturbereiches die Größe der Platzwechselkomplexe erheblich ändert. Das Gleiche gilt für die Koppelung zwischen den Komplexen. Kurz gesagt, mit der Temperatur ändert sich die Struktur des Stoffes hinsichtlich der Platzwechselvorgänge. Außerdem liefern in diesem Bereich neben den Umlagerungen der Kettensegmente die Platzwechsel der Seitenketten und Weichmachermoleküle einen zusätzlichen Beitrag zur Dispersion. Auf Grund solcher Überlegungen ist daher nicht zu erwarten, daß die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven die gleiche Gestalt haben. Die Messungen in den Abb. 27, 28, 32 und 33 bestätigen diese Vermutung. Gleichzeitig wird durch die Form der Dispersionskurven das Vorhandensein zweier verschiedener Relaxationsmechanismen bestätigt. Wahrscheinlich ist der eine Mechanismus mit der Umlagerung der Kettensegmente und der zweite mit Umlagerungen der Weichmachermoleküle in

Verbindung zu bringen, da die Nebenmaxima in den Verlustfaktoren bei der Mischung 80 : 20 in Abb. 28 wesentlich höher sind als bei der Mischung 90 : 10 in Abb. 41.

Besonders auffallend ist es, daß die Nebendispersionsgebiete (Nebenmaxima) bei gewissen Temperaturen, die in den hier diskutierten Bereich fallen, sich nicht mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben, sondern entweder bei derselben Frequenz liegen bleiben oder sogar, wie in Abb. 38 dargestellt wird, eine gewisse Verlagerung nach tieferen Frequenzen zeigen. Auch in Abb. 28 bleibt das Verlustwinkelmaximum bei 40° C und 50° C bei etwa 1 Hz liegen. Ähnliche Erscheinungen finden sich in den Arbeiten von Protzman (39), Girard, Abadie und Charboniere (20) und G. W. Becker (4).

Nach der Gleichung der Platzwechseltheorie

$$\omega_{max} = \text{const} \cdot e^{-\frac{\Delta U^*}{RT}} \qquad [22]$$

gibt es für die Erscheinung zwei Erklärungen: Wenn die Frequenz des Dämpfungsmaximums unabhängig von der Temperatur ist, muß die Aktivierungsenergie entweder verschwinden oder aber proportional zur absoluten Temperatur steigen. Der erste Fall scheidet aus. Denn bei verschwindender Aktivierungsenergie müßte das Teilchen frei beweglich sein. Es könnte keinen Beitrag zur Dämpfung und zur Dispersion liefern. Daher dürfte der diskutierte Effekt gar nicht festzustellen sein. Außerdem läßt sich die Verschiebung des Dämpfungsmaximums bei wachsender Temperatur nach tieferen Frequenzen in keiner Weise erklären.

Wie man sich leicht an Hand der Gleichung [22] überzeugt, läßt die zweite Deutung eine solche Verschiebung ohne weiteres zu, sobald die Aktivierungsenergie stärker als proportional zur absoluten Temperatur zunimmt. Ein solches Anwachsen ist gar nicht so erheblich, wenn man bedenkt, daß z. B. bei einer Temperaturerhöhung von 300° K auf 350° K eine Erhöhung von ΔU^* um 20 —30 % vollkommen ausreicht, diese Erscheinung zu erklären.

Es besteht nur die Schwierigkeit, ein Steigen der Aktivierungsenergie bei wachsender Temperatur mit den experimentellen Erfahrungen und theoretischen Überlegungen in Einklang zu bringen, die im allgemeinen zu dem entgegengesetzten Verlauf führen. Jedoch ist zu beachten, daß die hier beschriebene Erscheinung immer nur bei den Nebenmaxima auftritt, also bei Platzwechselprozessen der Seitengruppen oder Weichmachermoleküle, die kleinere Aktivierungsenergien besitzen als die Umlagerungsprozesse der Kettensegmente und demgemäß nur einen geringen Beitrag zur Gesamtdispersion liefern. Daher wird folgende Deutung vorgeschlagen:

Bei tiefen Temperaturen liegen die Kettensegmente praktisch fest, und es finden im wesentlichen nur Umlagerungen von Seitenketten bzw. Weichmachermolekülen statt. In diesem Temperaturbereich verschieben sich die entsprechenden Dispersionsgebiete (Verlustwinkelmaxima) in gewohnter Weise mit wachsender Temperatur zu höheren Frequenzen. Sobald bei steigender Temperatur auch die Kettensegmente beweglich werden, wird die Bewegung der Seitenketten durch die Umlagerung der Kettensegmente beeinflußt. Da die Kettensegmente im Vergleich zu den Seitenketten größere Einheiten darstellen, ist die umgekehrte Beeinflussung im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Außerdem können Temperaturerhöhungen zu Strukturänderungen des Stoffes führen, also zur Veränderung der gegenseitigen Lage der Teilchen (siehe auch 51). Auf solche Strukturänderungen wurde bereits weiter oben hingewiesen.

Aus diesen Gründen ist bei steigender Temperatur eine Änderung der Größe des Platzwechselkomplexes für die Seitenkettenumlagerung zu erwarten, und diese Änderung kann in gewissen Temperaturbereichen zu einer Vergrößerung des Platzwechselkomplexes und damit auch zu einer Vergrößerung der Aktivierungsenergie führen. Man muß sich also etwa vorstellen, daß zwar im Mittel die verschiedenen Arten der Platzwechselkomplexe mit wachsender Temperatur kleiner werden, daß aber infolge der Strukturänderungen im Stoff ein bestimmter Platzwechselkomplex auf Kosten eines anderen vorübergehend anwachsen kann.

Mit dieser Bemerkung sei die Diskussion des Temperaturbereiches, in dem sich Aktivierungsenergien und Koppelungen rasch ändern, abgeschlossen, und es sei noch kurz auf den zweiten Temperaturbereich eingegangen, in dem sich die Aktivierungsenergien und die Art der Koppelung relativ wenig ändern. In diesem Bereich hat der Stoff eine große, innere Beweglichkeit, der Beitrag der Seitengruppen zur Dispersion

ist gering, und die Bewegung der Kettensegmente beherrscht den Relaxationsvorgang. Daher sind in erster Näherung folgende Bedingungen erfüllt: 1. Es herrscht ein einheitlicher Typ von Platzwechselmechanismen vor, und 2. die Art der Kopplung ist relativ unabhängig von der Temperatur. Bei der Diskussion des Modells der gekoppelten Mechanismen war gezeigt worden, daß sich in diesem Fall die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven zur Deckung bringen lassen. Die Messungen von Ferry und anderen (9, 14, 15, 16, 21), die bei Stoffen mit großer innerer Beweglichkeit, im wesentlichen also in dem hier beschriebenen zweiten Temperaturbereich, durchgeführt wurden, bestätigen diese Aussage.

Auch die Ergebnisse dieser Arbeit entsprechen den oben entwickelten Vorstellungen. In Abb. 27 und 28 lassen sich die Dispersionskurven zwischen 20° C und 70° C nicht zur Deckung bringen, und die Verlustfaktorkurven zeigen zwei Maxima. Der Bereich zwischen diesen beiden Temperaturen entspricht dem Gebiet, in dem sich die Aktivierungsenergien und Koppelungen stark ändern. Oberhalb 70° C ist das zweite Maximum verschwunden, und die Dispersionskurven lassen sich in grober Näherung zur Deckung bringen. Bei dieser Temperatur setzt also der zweite Temperaturbereich ein, in dem sich Aktivierungsenergie und Koppelungen wenig ändern. Auf den Unterschied dieser beiden verschiedenen Temperaturbereiche weisen auch Hutton und Nolle (25) hin.

4. *Berechnung der Aktivierungsenergie*

Die bisherigen Betrachtungen zeigen, wie sich molekulare Vorstellungen und Theorien zu einem qualitativen Bild der Vorgänge im Stoff zusammenfügen. Im Anschluß hieran soll die Ermittlung der Aktivierungsenergie behandelt werden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist eine genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie nur dann möglich, wenn sich zwei bei verschiedenen Temperaturen gemessene Dispersionskurven zur Deckung bringen lassen. Neben der Verschiebung der Frequenzskala, aus der die Aktivierungsenergie berechnet wird, ist außerdem grundsätzlich eine Verschiebung in der Ordinatenrichtung notwendig. Denn auch außerhalb der Dispersionsgebiete ändern die elastischen Moduln ihre Größe mit der Temperatur, und zwar im Bereich der Entropieelastizität in ungekehrter Richtung als im Bereich der Energieelastizität.

Im gummielastischen Bereich steigt der Elastizitätsmodul von vernetzten Stoffen proportional zur absoluten Temperatur. Bei einer Temperaturänderung von 10° C beträgt die Verschiebung in der Ordinatenrichtung etwa 3% des Meßwertes (siehe auch 13, 14).

Im Bereich der Energieelastizität dagegen sinkt der elastische Modul mit wachsender Temperatur. Beim Longitudinalwellenmodul, der vorwiegend von der Energieelastizität beherrscht wird, läßt sich der Einfluß der Ordinatenverschiebung quantitativ verfolgen. Nach Altenburg (48) besteht zwischen der Ultraschallgeschwindigkeit c, der Dichte ϱ und der absoluten Temperatur T in Flüssigkeiten die Beziehung:

$$\frac{\partial \ln c}{\partial T} = 3{,}15 \cdot \frac{\partial \ln \varrho}{\partial T}. \qquad [23]$$

Nach Gleichung [6] ist $L = \varrho \cdot c^2$. Daraus folgt:

$$\frac{\partial \ln L}{\partial T} = 7{,}3 \cdot \frac{\partial \ln \varrho}{\partial T}. \qquad [24]$$

Bei einem Ausdehnungskoeffizienten von $5{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot {}^\circ C^{-1}$ (PVC 80 : 20) ändert sich demnach bei einem Temperaturanstieg von 10° C der Longitudinalwellenmodul um rund 4% des Meßwertes. Da der Longitudinalwellenmodul nur eine geringe Dispersion zeigt, ist die Verschiebung in der Ordinatenrichtung durchaus zu berücksichtigen. Bei den Messungen in Abb. 29 ergibt sich aus der Verschiebung der Verlustwinkelmaxima zwischen 50° C und 80° C eine Aktivierungsenergie von rund 26 kcal/Mol. Ohne die Ordinatenverschiebung erhält man aus der Verschiebung der Dispersionskurven des Moduls L' wesentlich höhere Werte. Erst die Berücksichtigung der Korrektur nach Formel [24] führt zu einer Übereinstimmung der beiden ermittelten Werte innerhalb der Fehlergrenzen. Ein solches Resultat ist gleichzeitig als gute Bestätigung der angegebenen Korrekturformel anzusehen.

Beim Elastizitätsmodul liegen die Verhältnisse insofern komplizierter als beim Longitudinalwellenmodul, als der obere Teil der Dispersionskurve dieses Moduls bei sehr hohen Frequenzen im Bereich der Energieelastizität und der untere Teil der Kurve bei tiefen Frequenzen im Bereich der Gummielastizität liegt. Daher ist es in diesem Fall nicht ohne weiteres möglich,

eine allgemein gültige Beziehung für die Ordinatenverschiebung aufzustellen. Außerdem läßt das in Abb. 27 sichtbare Sinken des Elastizitätsmoduls im gummielastischen Bereich bei steigender Temperatur es fraglich erscheinen, ob die für vernetzte Stoffe angegebene Ordinatenverschiebung bei unvernetzten Stoffen noch sinnvoll ist.

Da der Elastizitätsmodul sich jedoch im gesamten Dispersionsgebiet um mehrere Zehnerpotenzen ändert, sind die Verschiebungen in der Ordinatenrichtung als relativ gering anzusehen und in erster Näherung zu vernachlässigen. Exakte Angaben über die Ordinatenverschiebung sind beim derzeitigen Stand der Forschung nicht zu machen.

Wie bereits am Beispiel des Longitudinalwellenmoduls gezeigt war, ist der Einfluß der Ordinatenkorrektur auf die Größe der ermittelten Aktivierungsenergie immer dann besonders stark, wenn der Modul nur eine geringe Dispersion aufweist. Wird der Elastizitätsmodul nur in einem begrenzten Frequenzbereich gemessen, so verlaufen die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Äste der Dispersionskurven bei der Annäherung an den gummielastischen Bereich und an den eingefrorenen Bereich unterhalb der Einfriertemperatur besonders flach (siehe z. B. Abb. 32). In diesen Bereichen wird daher die Berechnung der Aktivierungsenergie ohne genaue Kenntnis der Ordinatenkorrektur besonders ungenau.

Die bisherigen Überlegungen gingen von der Voraussetzung aus, daß sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven durch eine Koordinatentransformation ineinander überführen lassen. Wie man sich an Hand der Abb. 27, 28, 32 und 33 leicht überzeugt, liegen die hier gemessenen Dispersionskurven des Elastizitätsmoduls jedoch in dem weiter oben beschriebenen Temperaturbereich, in dem sich die Struktur des Stoffes und dementsprechend die Form der Dispersionskurven stark mit der Temperatur verändern. Vor allem bei tieferen Temperaturen läßt sich daher bestenfalls die Größenordnung einer „mittleren" Aktivierungsenergie bestimmen. Auch bei höheren Temperaturen treten noch erhebliche Streuungen auf, je nachdem, welche Teile der Dispersionskurven man zur Deckung bringt.

In Tabelle 2 sind die nach Gleichung [22] aus der Frequenzverschiebung der Dämpfungsmaxima berechneten Aktivierungsenergien zusammengestellt, die aber nur als Richtwerte anzusehen sind.

Tabelle 2
Aktivierungsenergien

Stoff	Beanspr.-Art	Temp.-Bereich	Akt.-Energie
PVC 80 : 20	Long. Well. Mod.	50—80° C	26 kcal/Mol.
PVC 80 : 20	Elastizit. Mod.	70—90° C	29 kcal/Mol.
PVC 90 : 10	Elastizit. Mod.	70—80° C	57 kcal/Mol.
PVC 90 : 10	Elastizit. Mod.	80—90° C	38 kcal/Mol.

Nach diesen Überlegungen soll nun auf das spezielle Problem eingegangen werden, das sich aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ergibt.

Solange die Aktivierungsenergie unabhängig von der Temperatur ist, folgt aus Gleichung [22]:

$$R \cdot \frac{\partial \ln \omega_{\max}}{\partial\, 1/T} = -\,\Delta\tilde{U}^* . \qquad [25]$$

Es ist allgemein üblich, den Logarithmus der Frequenz des Dämpfungsmaximums gegen die reziproke Temperatur aufzutragen und aus der sich ergebenden Geraden die Aktivierungsenergie zu berechnen.

Sobald die Aktivierungsenergie temperaturabhängig ist, ergibt sich in dem beschriebenen Diagramm im allgemeinen keine Gerade. In diesem Fall ist es üblich, die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Tangenten an die Kurve in dem betreffenden Punkt zu bestimmen. Die auf diese Weise ermittelte Aktivierungsenergie wird in der angelsächsischen Literatur „apparent activation energy" genannt und soll in dieser Arbeit im folgenden als „scheinbare Aktivierungsenergie" $\Delta\tilde{U}^*$ bezeichnet werden. Denn in exakter mathematischer Ableitung ergibt sich aus Gleichung [22]:

$$\frac{\partial \ln \omega_{\max}}{\partial\, 1/T} = -\frac{\Delta U^*}{R} - \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \Delta U^*}{\partial\, 1/T} . \qquad [26]$$

Durch Vergleich der Gleichungen [25] und [26] ergibt sich zwischen der Aktivierungsenergie ΔU^* und der scheinbaren Aktivierungsenergie $\Delta\tilde{U}^*$ die Beziehung:

$$\Delta\tilde{U}^* = \Delta U^* - T \cdot \frac{\partial\, \Delta U^*}{\partial T} . \qquad [27]$$

Schon aus dieser Gleichung erkennt man den erheblichen Einfluß des Gliedes $\partial \Delta U^*/\partial T$. Setzt man z. B. $\partial \Delta U^*/\partial T = \pm\, \Delta U^*/100$, so beherrscht dieses Glied vollkommen den Verlauf der scheinbaren Aktivierungsenergie $\Delta\tilde{U}^*$. Weiter oben

wurde bereits darauf hingewiesen, daß man auf diese Weise die Verschiebung des Nebenmaximums nach tieferen Frequenzen bei wachsender Temperatur zwanglos erklären kann.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Aktivierungsenergie ΔU^* als Funktion der Temperatur durch folgende Potenzreihe darstellen läßt:

$$\Delta U^* \sum_{n=-\infty}^{+\infty} U_n \left(\frac{1}{T}\right)^n \qquad [28]$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung [27] für $\Delta \tilde{U}^*$ die Darstellung:

$$\Delta \tilde{U}^* = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (n+1)\, U_n \left(\frac{1}{T}\right)^n . \qquad [29]$$

Der Koeffizient $(n+1)\,U_n$ verschwindet in der Darstellung von $\Delta \tilde{U}^*$ für $n = -1$. Läßt sich der Verlauf von $\Delta \tilde{U}^*$ durch eine Potenzreihe annähern in der Form:

$$\Delta \tilde{U}^* = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{U}_n \left(\frac{1}{T}\right)^n \text{ mit } n \neq 1 . \qquad [30]$$

so ergibt sich aus Gleichung [28], [29] und [30]:

$$\Delta U^* = \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 1}}^{+\infty} \frac{\tilde{U}_n}{n+1} \left(\frac{1}{T}\right)^n - U_{-1} \cdot T . \qquad [31]$$

wobei U_{-1} beliebige Werte annehmen kann. Daher läßt sich ΔU^* aus dem Verlauf von $\Delta \tilde{U}^*$ nicht eindeutig bestimmen, worauf auch Wirtz (46) und Frenkel (18) hinweisen.

Am Beispiel der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von Polyisobutylen soll der Unterschied zwischen ΔU^* und $\Delta \tilde{U}^*$ demonstriert werden. Auch bei anderen Hochpolymeren zeigen sich ähnliche Abhängigkeiten (siehe z. B. G. W. Becker (4)). In Abb. 40 sind die einer Arbeit von Tobolsky und McLoughlin (50) entnommenen Werte von $\Delta \tilde{U}^*$ als Meßpunkte eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve $\Delta \tilde{U}^*$ stellt die Näherungsfunktion dar:

$$\Delta \tilde{U}^* = \tilde{U}_0 + \tilde{U}_{10} \left(\frac{1}{T}\right)^{10} \qquad [32]$$

mit $\tilde{U}_0 = 16{,}5$ kcal/Mol und $\tilde{U}_{10} = 3{,}66 \cdot 10^{24}$ kcal/Mol. Nach Gleichung [31] folgt daraus für ΔU^*:

$$\Delta U^* = \tilde{U}_0 + \frac{\tilde{U}_{10}}{11} \left(\frac{1}{T}\right)^{10} - U_{-1}\, T \qquad [33]$$

mit U_{-1} beliebig.

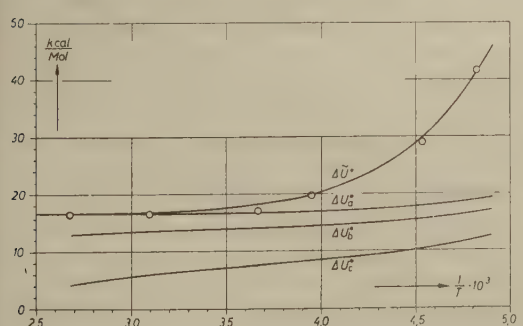


Abb. 40. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von Polyisobutylen und der daraus berechneten „wirklichen" Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie ΔU^* zeigt einen erheblich flacheren Verlauf als $\Delta \tilde{U}^*$. Für $U_{-1} = 0$ ergibt sich die Kurve ΔU^*_a, für $U_{-1} = 10^{-2}$ kcal/Mol die Kurve ΔU^*_b und für $U_{-1} = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ die Kurve ΔU^*_c. Welche der drei Kurven dem wahren Verlauf von ΔU^* am besten entspricht, läßt sich prinzipiell nicht entscheiden, solange auf Grund anderer Experimente keine zusätzlichen Aussagen über die Größe der Aktivierungsenergie zur Verfügung stehen. Die Überlegungen von Frenkel (18) über die Diffusion in niedermolekularen Stoffen führen zu dem Schluß, daß der Koeffizient U_{-1} etwa den Wert 10^{-2} kcal/Mol annimmt. Sofern man bei hochpolymeren Stoffen einen etwas höheren Wert zuläßt, so dürfte man für ΔU^* eine zwischen ΔU_b und ΔU_c gelegene Kurve erwarten.

Die obigen Überlegungen zeigen, wie stark ΔU^* und $\Delta \tilde{U}^*$ voneinander abweichen können. Daher läßt sich nicht ohne weiteres aus den Größen der scheinbaren Aktivierungsenergie und der zwischenmolekularen Kräfte die absolute Größe der Platzwechselkomplexe bestimmen. Man darf daher aus der Änderung von ΔU^* und $\Delta \tilde{U}^*$ mit der Temperatur nur auf die relative Änderung der Größe der Platzwechselkomplexe schließen. Je stärker diese Änderungen sind, desto mehr werden sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven in ihrer Form unterscheiden, desto unsicherer wird also auch die Bestimmung der Aktivierungsenergien überhaupt. Und je größer der gemessene Frequenzbereich ist, desto deutlicher werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Dispersionskurven in Erscheinung treten.

4.5. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen elastischen Moduln

Zum Abschluß der Diskussion der Meßergebnisse sollen die Beziehungen zwischen den verschiedenen elastischen Moduln behandelt werden. Die phänomenologische Elastizitätstheorie von Sips (42) geht davon aus, daß das viskoelastische Verhalten eines Stoffes durch die Relaxationszeitenspektren zweier elastischer Größen bestimmt wird, also z. B. durch das Spektrum des Schubmoduls und das Spektrum des Kompressionsmoduls. Sobald sich beide Spektren voneinander unterscheiden, müssen auch der Schubmodul, der Elastizitätsmodul und der Longitudinalmodul ein unterschiedliches Dispersionsverhalten zeigen. Denn bei einer Schubbeanspruchung ist die Volumenänderung und damit auch der Kompressionsanteil gleich Null. Nach Gleichung [19] ist die Volumenänderung bei einer Dehnbeanspruchung von der Größe der Poisson-Konstanten abhängig, sie verschwindet nur für den Fall $\mu = 0{,}5$. Endlich findet nach Gleichung [18] bei der Longitudinalwellenbeanspruchung die größte Volumenänderung statt. Demnach tritt hier das Spektrum des Kompressionsmoduls am stärksten in Erscheinung.

Auf Grund dieser Überlegungen ist die von Sips ausgesprochene Folgerung, daß für den Fall $\mu = 0{,}5$ der Schubmodul und der Elastizitätsmodul ein gleiches Dispersionsverhalten zeigen müssen, ohne weiteres verständlich, da unter dieser Voraussetzung auch bei der Dehnbeanspruchung kein Kompressionsanteil auftritt. Bei der Annäherung an den gummielastischen Bereich, wo die Poisson-Konstante dem Wert 0,5 zustrebt, wird diese Aussage durch die Meßergebnisse bestätigt (siehe unter Abschn. 3.3 und Abb. 36).

Im allgemeinen Fall, mit $\mu \neq 0{,}5$, weisen die verschiedenen Moduln ein unterschiedliches Dispersionsverhalten auf. Wie bereits erwähnt, liegen im Hauptdispersionsgebiet bei der Mischung Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 80 : 20 die entsprechenden Verlustfaktormaxima beim Longitudinalwellenmodul um rund drei Zehnerpotenzen der Frequenz höher als beim Elastizitätsmodul (siehe Abb. 28 und 29), und das Nebendispersionsgebiet des Schubmoduls liegt sowohl beim Polymethacrylsäuremethylester als auch bei der Mischung Polyvinylchlorid-Dioktylphtalat 90 : 10 um eine Zehnerpotenz der Frequenz tiefer als das Nebendispersionsgebiet des Elastizitätsmoduls (siehe Abb. 30, 31 und 36).

Die durchgeführten Messungen zeigen also, daß die Dispersionsgebiete des Elastizitätsmoduls bei höheren Frequenzen liegen als die des Schubmoduls und die Dispersionsgebiete des Longitudinalwellenmoduls bei höheren Frequenzen als die des Elastizitätsmoduls. Nach den Ausführungen zu Anfang dieses Abschnittes liegt daher der Schluß nahe, daß die Platzwechselvorgänge bei einer Kompressionsbeanspruchung wesentlich rascher ablaufen als bei einer Schubbeanspruchung. Ob sich hierin ein allgemeines Gesetz andeutet, kann jedoch erst durch weitere Messungen an anderen Stoffen entschieden werden. Jedenfalls lassen sich die vorliegenden Messungen in einfacher Weise durch die Annahme zweier verschiedener Relaxationszeitenspektren für den Schubmodul und den Kompressionsmodul deuten.

Auf Grund molekularer Vorstellungen stehen Relaxationsverhalten, Platzwechselprozesse und innere Viskosität in engem Zusammenhang. Aus dem Relaxationsverhalten des Kompressionsmoduls folgt daher unmittelbar das Auftreten einer Volumenviskosität. Da bei Hochpolymeren der Abstand und die Lage zwischen benachbarten Atomen zum großen Teil durch chemische Bindungen, Valenzwinkel und sterische Hinderungen vorgeschrieben sind, erscheint es verständlich, daß bei einer Volumenänderung Umlagerungsprozesse eintreten, die als Ursache der Volumenviskosität anzusehen sind.

Zum Schluß bleibt noch die Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen den verschiedenen Moduln. Bei den Messungen der Abb. 30 und 31 durchläuft der nach den Gleichungen [5] und [6] der einfachen Elastizitätstheorie berechnete Longitudinalwellenmodul ein Minimum. Ein solches Minimum läßt sich in keiner Weise durch die Überlagerung verschiedener Relaxationsprozesse erklären; da diese bei gegebener Temperatur stets nur einen monotonen Anstieg des Moduls mit der Frequenz ergeben würde, liegt die Vermutung nahe, daß die Formeln der einfachen Elastizitätstheorie innerhalb der Dispersionsbereiche nicht mehr anzuwenden sind. Sips hat in seiner Arbeit die Beziehungen für den Fall $\mu \neq 0{,}5$ nicht explizit angegeben. Es würde daher über den Rahmen dieser Untersuchungen hinausführen, festzustellen, ob die Sipssche Theorie ausreicht, die Meßresultate in befriedigender Weise zu deuten, oder ob man die Elastizitätstheorie noch weiter verallgemeinern muß, indem man z. B. die Voraussetzung der linearen

Superposition der Dehnungen und Spannungen in den verschiedenen Koordinatenrichtungen fallen läßt. Bevor derartige Untersuchungen in Angriff genommen werden, erscheint es zweckmäßig, weitere Messungen durchzuführen, um den experimentellen Befund zu sichern und auszubauen.

4.6. *Schlußbemerkung*

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie man aus dem Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven eines elastischen Moduls sowie aus dem Vergleich der Dispersionskurven verschiedener Moduln bei einer festen Temperatur Aussagen über die molekularen Vorgänge im Stoff gewinnen kann. Dabei bleibt allerdings die Frage nach der speziellen Struktur eines Umlagerungsvorganges, nach der genauen Größe des Platzwechselkomplexes und nach der zugehörigen wirklichen Aktivierungsenergie ΔU^* noch offen. Zudem ist das hier benutzte Platzwechselmodell eine grobe Vereinfachung der wahren Vorgänge im Stoff. Abgesehen davon, daß im Platzwechselkomplex nicht mehr einer, sondern viele Freiheitsgrade vorhanden sind, geht in die exakte Rechnung die Form der Potentialmulden und -berge ein (31). Ebenso sind zeitliche Schwankungen, die Bildung temporärer Nebenmulden während des Umlagerungsvorganges usw. zu berücksichtigen (19).

Ein weiteres Problem liegt darin, daß man bei den phänomenologischen Betrachtungen über Dispersionskurven das aus Federelementen und aus Elementen mit geschwindigkeitsproportionaler Reibung zusammengesetzte Modell zugrunde legt. Wie eingangs erwähnt wurde, läßt sich zwar durch eine geeignete Kombination dieser Elemente das viskoelastische Verhalten eines Stoffes richtig wiedergeben. Dennoch ist die Annahme einer daraus resultierenden Newtonschen Reibung im Stoff vom molekularen Standpunkt aus problematisch und widerspricht den Vorstellungen der Platzwechseltheorie.

Denn ein einzelner Platzwechsel erfolgt nach dem einfachen Platzwechselmodell mehr oder weniger spontan, und die Relaxationszeit der Platzwechseltheorie gibt nur den wahrscheinlichsten Zeitraum an, innerhalb dessen der spontane Platzwechsel infolge der Fluktuation der Wärmeenergie erfolgt. Daher ist es fraglich, ob der Beitrag eines gesteuerten Platzwechsels zur inneren Dämpfung proportional zur Frequenz steigt, und ob ein solcher einzelner Vorgang durch die Kombination einer Feder und einer geschwindigkeitsproportionalen Reibung richtig dargestellt werden kann. Denn bei einem aus solchen Elementen zusammengesetzten Modell müßte weit unterhalb eines Dispersionsgebietes der Verlustfaktor proportional zur Frequenz steigen. Meist ändert sich der Verlustfaktor in diesem Bereich jedoch recht wenig mit der Frequenz (siehe z. B. den Verlauf des Verlustfaktors im gummielastischen Bereich in Abb. 28 bei 90° C zwischen 10^{-1} und 10^{2} Hz).

Diesem Verhalten entspricht im Einklang mit den Vorstellungen der Platzwechseltheorie die Annahme, daß jeder einzelne Umlagerungsprozeß „gequantelt" ist, also entweder stattfinden kann oder nicht stattfinden kann, und daß ferner die Zahl der gesteuerten Platzwechsel nur von der Amplitude der Wechselspannung abhängt, unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der sich die Spannung ändert. Erst wenn die Beanspruchungszeit (Periode der Wechselbeanspruchung) mit steigender Frequenz mit der Relaxationszeit vergleichbar wird, dürfte man demnach ein Ansteigen desVerlustfaktors erwarten. Ein solches Verhalten wird in erster Näherung durch das Experiment bestätigt. Man hätte in diesem Fall ein Analogon zur magnetischen Hysterese, bei der die magnetischen Verluste pro Periode auch frequenzunabhängig sind und die Zahl der „umgeklappten" Elementarmagnete nur von der magnetischen Feldstärke abhängt.

Es liegt auf der Hand, daß das zuletzt beschriebene Bild mit der Vorstellung einer geschwindigkeitsproportionalen Reibung im Stoff unvereinbar ist, und es zeigt sich hier, wie das einfache Platzwechselmodell trotz vieler Unzulänglichkeiten das physikalische Verhalten eines Stoffes in einfacher Weise zu deuten vermag und daher dem Dämpfungs-Feder-Modell der phänomenologischen Betrachtungsweise überlegen ist.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch ein Forschungsstipendium der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt ermöglicht. Herrn Prof. Dr. Grützmacher und Herrn Dr. Oberst bin ich für ihr stetes Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Kohler, Braunschweig, für anregende Diskussionen und Herrn Dr. K. Wolf und

seinen Herren Mitarbeitern, BASF Ludwigshafen a. Rh., für viele wertvolle Hinweise und die Beschaffung der Polyvinylchloridproben.

Zusammenfassung

Mehrere Meßverfahren zur Bestimmung der komplexen dynamischen Moduln, des Elastizitätsmoduls, des Schubmoduls und des Longitudinalwellenmoduls werden beschrieben. Mit diesen Verfahren wurden Messungen an weichgemachtem Polyvinylchlorid im Temperaturbereich von 20° C bis 90° C und im Frequenzbereich von 10^{-1} bis $4 \cdot 10^6$ Hz durchgeführt.

Es war das Ziel dieser Arbeit, das Relaxationsverhalten eines hochpolymeren Stoffes bei verschiedenen, den einzelnen Moduln entsprechenden Beanspruchungsarten zu untersuchen und im Rahmen der bestehenden phänomenologischen und molekularen Theorien und Vorstellungen zu deuten. Im einzelnen ließen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Die Dispersionsgebiete der einzelnen Moduln liegen in verschiedenen Frequenzbereichen. Damit ist gezeigt, daß das Relaxationsverhalten eines hochpolymeren Stoffes von der Beanspruchungsart abhängt. Während die Beziehungen zwischen den Moduln nach der einfachen Elastizitätstheorie außerhalb der Dispersionsgebiete bestätigt werden, treten innerhalb der Dispersionsgebiete Abweichungen auf. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Elastizitätstheorie bei der Anwendung auf viskoelastische Körper im Sinne der Arbeit von Sips erweitert werden muß, indem man zwei verschiedene Relaxationszeitenverteilungen für den Schubmodul und für den Kompressionsmodul annimmt. Nach den vorliegenden Messungen liegt der Schwerpunkt einer solchen Verteilung beim Kompressionsmodul bei höheren Frequenzen als beim Schubmodul.

2. Oberhalb der Einfriertemperatur eines Stoffes sind zwei verschiedene Temperaturbereiche zu unterscheiden. Im ersten Bereich ändert sich die innere Struktur und die „scheinbare Aktivierungsenergie" des Stoffes erheblich. Daher unterscheiden sich die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dispersionskurven eines Moduls in ihrer Form und lassen sich nicht nach der Methode der reduzierten Variablen zur Deckung bringen.

Im zweiten Bereich, der vermutlich von einer relativ freien Bewegung der Kettensegmente beherrscht wird, sind diese Änderungen kleiner, und die Anwendung der Methode der reduzierten Variablen erscheint möglich. Beide Bereiche gehen mehr oder weniger stetig ineinander über.

3. Die Untersuchungen zeigen, daß man zwischen gewissen Typen von elementaren Umlagerungsprozessen und deren zeitlicher Reihenfolge unterscheiden muß. Diese Reihenfolge wird durch die Koppelung zwischen den zugehörigen „Platzwechselkomplexen" festgelegt und scheint von der Beanspruchungsart des Stoffes abhängig zu sein.

4. Die Problematik der Bestimmung der Aktivierungsenergie wird diskutiert und auf den Unterschied zwischen „scheinbarer" und „wirklicher" Aktivierungsenergie hingewiesen.

5. Trotz mancher Unzulänglichkeiten gestattet das Platzwechselmodell, die gemessenen Kurven in einfacher Weise zu deuten.

Schrifttum

1) Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers (New York 1948).

2) Ballou, J. W. und J. C. Shmith, J. Appl. Phys. **20**, 493 (1949).

3) Barone, A. und A. Giacomini, Acustica **4**, 182 (1954).

4) Becker, G. W., Dissertation (Braunschweig 1954); Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).

5) Becker, R., Z. Phys. **33**, 185 (1925).

6) Benbow, J. J., J. Sci. Instr. **30**, 412 (1953).

7) Broens, F. und F. H. Müller, Kolloid-Z. **119**, 45 (1950).

8) Brown, G. M. und A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. **6**, 165 (1951).

9) Catsiff, E. und A. V. Tobolsky, J. Appl. Phys. **25**, 1093 (1954).

10) Cramer, W. S. und I. Silver, Phys. Rev. **86**, 645 (1952).

11) Deutsch, K., E. A. W. Hoff und W. Reddish, J. Polym. Sci. **13**, 565 (1954).

12) Dyson, A., J. Polym. Sci. **7**, 133 (1951).

13) Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).

14) Ferry, J. D. und E. R. Fitzgerald, J. Coll. Sci. **8**, 224 (1953).

15) Ferry, J. D., L. D. Grandine und E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **24**, 911 (1953).

16) Fitzgerald, E. R., L. D. Grandine und J. D. Ferry, J. Appl. Phys. **24**, 650 (1953).

17) Fox, Th. G. und P. J. Flory, J. Phys. and Coll. Chem. **55**, 221 (1951).

18) Frenkel, J., Kinetic Theory of Liquids (Oxford 1947).

19) Garton, C. G., Trans. Far. Soc. **42 A**, 56 (1947).

20) Girard, P., P. Abadie und R. Charboniere, Compt. Rend. **229**, 1316 (1949).

21) Grandine, L. D. und J. D. Ferry, J. Appl. Phys. **24**, 679 (1953).

22) Gross, B., Kolloid-Z. **134**, 65 (1953).

23) Handbuch der Physik, Bd. **6**, S. 153 (Berlin 1928).

24) Heyboer, J., P. Dekking und A. J. Staverman, Proceedings of the second International Congress on Rheology Oxford 1953 (London 1954).

25) Hutton, A. Q. und A. W. Nolle, J. Appl. Phys. **25**, 350 (1954).

26) Ivey, D. G., B. A. Mrowea und E. Guth, J. Appl. Phys. **20**, 486 (1949).

27) Jenckel, E., Kolloid-Z. **136**, 142 (1954).

28) Kohlrausch, F., Praktische Physik, 19. Auflage Bd. 1, S. 83, (Leipzig 1950).

29) Meyer, E. und K. Tamm, Akust. Z. **7**, 45 (1942).

30) Müller, F. H., Kolloid-Z. **123**, 65 (1951).

31) Müller, F. H., Kolloid-Z. **134**, 207 (1953).

32) Müller, F. H., Phys. Bl. **9**, 154, 199 (1953).

33) Nielsen, L. E., R. Buchdahl und R. Levrault, J. Appl. Phys. **21**, 607 (1950).

34) Nolle, A. W., J. Acoust. Soc. Am. **19**, 194 (1947).

35) Nolle, A. W. und S. C. Mowry, J. Acoust. Soc. Am. **20**, 432 (1948).

36) Philippoff, W., J. Appl. Phys. **25**, 1102 (1954).

37) Prandtl, L., Z. angew. Math. Mech. **8**, 85 (1928).

38) Prandtl, L., Phys. Bl. **5**, 167 (1949).

39) Protzman, Th. F., J. Appl. Phys. **20**, 627 (1949).

40) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).

41) Schwarzl, F. und A. J. Staverman, J. Appl. Phys. **23**, 838 (1952).

42) Sips, R., J. Polym. Sci. **7**, 191 (1951).

43) Tobolsky, A. V. und J. R. McLoughlin, J. Polym. Sci. **8**, 543 (1952).
44) Tuckett, R. F., Trans. Far. Soc. **40**, 448 (1944).
45) Williams, M. L. und J. D. Ferry, J. Coll. Sci. **9**, 479 (1954).
46) Wirtz, K., Z. Naturforschg. **3a**, 672 (1948).
47) Würstlin, F., Kolloid-Z. **134**, 135 (1953).
48) Altenburg, K., Kolloid-Z. **117**, 153 (1950).
49) Jenckel, E., Z. Phys. Chem. A **184**, 309 (1939).
50) Tobolsky, A. V. und J. R. McLoughlin, J. Polym. Sci. **6**, 165 (1951).
51) Thurn, H., Z. angew. Phys. **7**, 44 (1955).

Weitere Hinweise siehe:

Koppelmann, J., Über das dynamisch-elastische Verhalten hochpolymerer Stoffe, Dissertation (Braunschweig 1955).

Aus dem Chemischen Institut
der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Über die Bindung von Polyvinylalkohol und Borsäure

1. Bindung in der wässerigen Lösung

Von Shuji Saito, Haruhiko Okuyama, Hiroshi Kishimoto und Yasushi Fujiyama

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 10. August 1955)

Es ist seit langem bekannt, daß die niedermolekularen Hydroxylkörper wie Glyzerin oder Mannit mit Borsäure oder Boraten Komplexverbindungen bilden. Es gibt hierüber viele Untersuchungen (1). Über Komplexbildung mit den Polyhydroxylkörpern wie Polyvinylalkohol oder Polysacchariden aber sind trotz vielseitiger praktischer Anwendung (2, 3, 4) noch fast keine quantitativen Untersuchungen ausgeführt worden.

Borsäure oder Borate verbinden sich mit Hydroxylkörpern an cis-ständigen 1,2- und 1,3-Glykolen (2, 5). Polyvinylalkohol (abgekürzt PVA) ist ein lineares Kettenpolymeres, hauptsächlich vom 1,3-Glykoltypus (6) mit sehr geringem Anteil an 1,2-Glykolbindungen (7).

Aus der Tatsache, daß PVA mit Borsäure (abgekürzt BS) kein Gel bildet, aber mit Borax ein Gel ergibt, und daß es in borsäurehaltigem Alkohol leicht löslich ist (3), wird auf Bindungen als Monodioltypus für jene und als Didioltypus für diese geschlossen (2) (Abb. 1).

In dieser Mitteilung wird die Bindung von PVA und BS in Wasser quantitativ behandelt, und es werden einige Eigenschaften des so gebildeten Komplexes (Polyvinylborat) festgestellt. Die Bindung von PVA und BS in Alkohol ist völlig anders als im Wasser, über die wir in einer weiteren Mitteilung berichten werden.

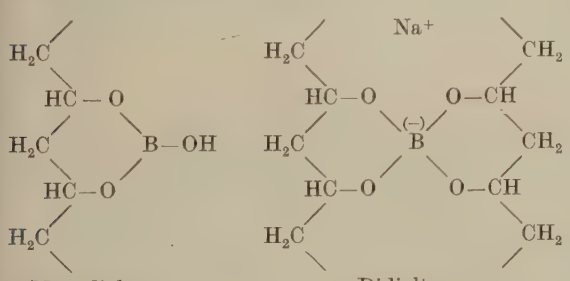


Abb. 1
Bindungstypen von PVA und Borsäure oder Borax

Versuchsmaterialien

PVA als Handelsprodukt wird wiederholt in Alkohol verseift. Die elektrolytischen Verunreinigungen werden durch Elektrodialyse in Wasser vollkommen beseitigt. Die wäßrige PVA-Lösung ist also neutral. Der mittlere Polymerisationsgrad aus Viskositätsmessungen ist ungefähr 2100.

Borsäure als reinstes Handelsprodukt wird im Vakuum getrocknet und so verwendet.

Experimentelles und Diskussion

1. Bindungsmenge von BS auf PVA

Die Bindungsmenge von BS auf PVA wird durch Gleichgewichtsdialyse-Verfahren (8) gemessen. Die Apparatur ist dieselbe wie früher (9).

Eine aus zwei Teilen bestehende Glaszelle wird durch eine Zellophanmembran in zwei Kammern von je 15 cm³ getrennt. Die eine enthält die PVA-Lösung, die andere die BS-Lösung. Diese Zelle wird im Thermostat von 5°C, 25° C und 45° C unter öfterem Schütteln 4—7 Tage temperiert. Die Bindungsmenge wird aus dem Konzentrationsunterschied der BS in der Kammer, in der kein PVA vorhanden ist, berechnet. Die Konzentration an BS wird nach G. Jörgensen (10) bestimmt. Die Donnan-Korrektur ist vernachlässigbar, weil der PVA-BS-Komplex fast nicht dissoziiert ist, wie die untenstehenden p_H-Messungen zeigen.

Der Einfluß der Volumenverhältnisse von PVA-Lösung und Dialysatlösung in der Glaszelle auf die Bindungsmenge wurde für 1 : 1 und 3 : 1 in 0,137 Grundmol/lit PVA und 0,12 M/lit BS geprüft. Es gibt keine Unterschiede. Die weiteren Messungen wurden also sämtlich für das Verhältnis 1 : 1 durchgeführt.

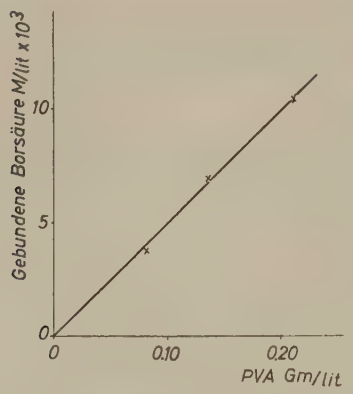


Abb. 2. Gebundene Borsäure in verschiedenen PVA-Konzentrationen aus bestimmter Borsäurekonzentration (0,16 M/lit) bei 25° C

Abb. 2 zeigt die Bindungsmenge von BS aus den BS-Lösungen von bestimmter Konzentration an die verschiedenen PVA-Konzentrationen. Daraus ist ersichtlich, daß nur ein sehr geringer Teil der zugesetzten BS zur Komplexbildung übergeht.

2. Gleichgewichtskonstanten der Bindung

Ein PVA-Molekül vermag, wie unten beschrieben wird, eine größere Anzahl von BS zu binden. Bezeichnet man (8) ein PVA-Molekül mit P, ein BS-Molekül mit B und die maximal von einem PVA zu bindende Anzahl von BS mit n, so gelten für die Gleichgewichtsreaktionen der einzelnen Molekülarten die folgenden Gleichungen und Gleichgewichtskonstanten:

$$\mathrm{P} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{PB} \quad [1] \qquad k_1 = \frac{[\mathrm{PB}]}{[\mathrm{P}][\mathrm{B}]}$$

$$\mathrm{PB} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{PB_2} \qquad k_2 = \frac{[\mathrm{PB_2}]}{[\mathrm{PB}][\mathrm{B}]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\mathrm{PB}_{i-1} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{PB}_i \qquad k_i = \frac{[\mathrm{PB}_i]}{[\mathrm{PB}_{i-1}][\mathrm{B}]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\mathrm{PB}_{n-1} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{PB}_n \qquad k_n = \frac{[\mathrm{PB}_n]}{[\mathrm{PB}_{n-1}][\mathrm{B}]}$$

$k_1, k_2, .. k_i, .. k_n$ sind die Gleichgewichtskonstanten des multiplen Bindungsvorganges. Die Gesamtheit der Gleichungen läßt sich unter der Voraussetzung, daß zwischen den gebundenen BS untereinander keine Wechselwirkung besteht, durch folgende einfache Beziehung darstellen:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n\,k}\,\frac{1}{c} + \frac{1}{n}\,. \qquad [2]$$

Hierin bedeutet r die Menge von BS (M/lit), die pro PVA-Molekül gebunden werden, und

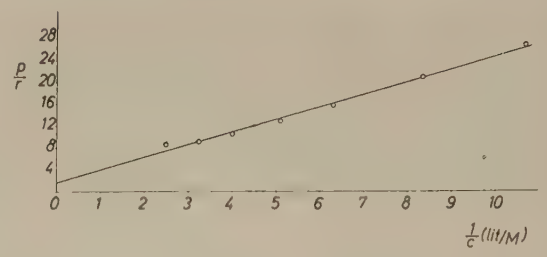


Abb. 3. $(p/r - 1/c)$-Beziehung. PVA 0,137 Gm/lit bei 5° C (Gm = Grundmol)

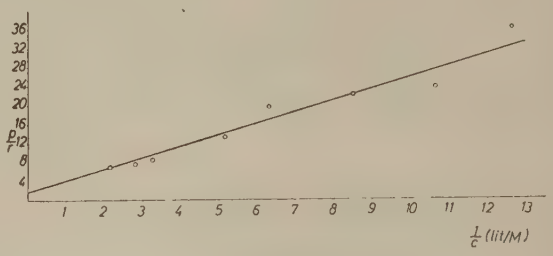


Abb. 4
$(p/r - 1/c)$-Beziehung. PVA 0,137 Gm/lit bei 25° C

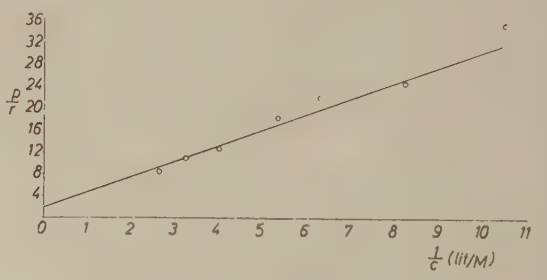


Abb. 5
$(p/r - 1/c)$-Beziehung. PVA 0,137 Gm/lit bei 45°C

n die maximale Menge der BS (M/lit) pro PVA-Molekül, c gibt die Gleichgewichtskonzentration der freien BS an, vorausgesetzt, daß die Aktivitätskoeffizienten der BS im untersuchten Bereich sämtlich gleich 1 sind. k bezeichnet die Gesamtbindungskonstante, die von der Art des gebundenen Moleküls und des Polymeren abhängt. Zwischen k und den k_i der einzelnen Gleichgewichtsreaktionen besteht die folgende Beziehung:

$$k_i = \frac{n - (i-1)}{i}\,k\,.$$

Setzt man $i = 1$, so ergibt sich $k_1 = nk$. Wenn also Gleichung [2] gültig ist, muß $1/r$ eine lineare Beziehung von $1/c$ sein, und man erhält aus dem Neigungswinkel der Geraden $k_1 = nk$. Die Bindungsfähigkeit jedes Stoffes läßt sich durch k_1 und n ausreichend charakterisieren.

Die Versuchsergebnisse (Abb. 3–5) zeigen die Gültigkeit der Gleichung [2] bei

jeder Temperatur. In diesen Abbildungen sind als Ordinaten p/r statt $1/r$ aufgetragen, wobei p den mittleren Polymerisationsgrad von PVA bezeichnet.

Extrapoliert man die Geraden der Abb. 3 bis 5 für $1/c \to 0$, so erhält man annäherungsweise

$$\left(\frac{p}{r}\right)_{c \to \infty} = \frac{p}{n} \doteqdot 2$$

und niemals 4 für jede Temperatur. Daraus ist ersichtlich, daß sich eine BS höchstens mit 2 PVA-Grundmolekülen verbindet (nach der statistischen Berechnung von Flory (11) soll das genaue Verhältnis $p/n = 2/(1 - 1/e^2) \doteqdot 2{,}3$ sein, wenn die Bindung nicht umkehrbar ist, und es soll p/n annäherungsweise gleich 2 sein, wenn die Bindung umkehrbar ist), woraus als Bindungsart von BS und PVA im Wasser der Monodioltypus folgt.

Aus den Gleichgewichtskonstanten k_1 und ihrer Temperaturabhängigkeit kann man einige thermodynamische Daten errechnen, z. B. die Veränderungen der freien Reaktionsenergie $\Delta F°$, der Enthalpie $\Delta H°$ und der Reaktionsentropie $\Delta S°$, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind.

Temp.	k_1	$\Delta F°$	$\Delta H°$	$\Delta S°$
5° C	955	— 3,8 kcal/M		
25	875	— 4,0	—1,1 kcal/M	10 cal/M. Grad.
45	735	— 4,2		

Zur Berechnung wurden folgende Formeln zugrundegelegt:

$$\Delta F° = -RT \ln k_1,$$

$$\frac{\partial \ln k_1}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta H°}{R},$$

$$\Delta S° = \frac{\Delta H° - \Delta F°}{T}.$$

Die Gültigkeit der van't Hoffschen Formel ist aus Abb. 6 erkennbar.

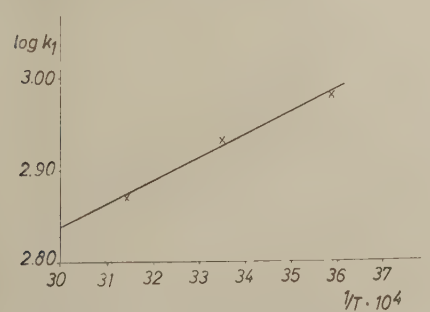
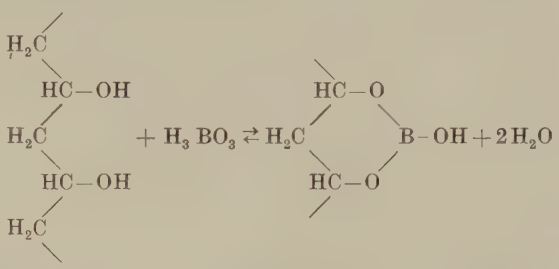


Abb. 6. ($\log k_1 \sim 1/T$)-Beziehung

Aus der obigen Tabelle wird klar, daß in dieser Bindungsreaktion der Entropieeffekt die Hauptrolle spielt. Die auffällige Entropiezunahme bei dieser Bindungsreaktion wird durch das Freiwerden der zwei Wassermolekeln pro Bindung beim Monodioltypus erklärt, weil diese Bindung esterartig ist:



Daneben muß man bei der Bindungsreaktion die Dehydratation für die gebundenen Stoffe bedenken (12, 13, 14). Bei der strukturellen Veränderung des Polymeren wirkt $\Delta S°$ aber negativ, weil sich durch diese Bindung das PVA-Molekül knäuelt (siehe unten).

3. Viskosität und optische Durchsichtigkeit (Trübung)

Der Lösungszustand der Kettenpolymeren ist qualitativ am einfachsten aus der Viskosität und der Trübung zu verstehen. Die Viskosität wird mit einem Ostwald-Viskosimeter und die optische Durchsichtigkeit mit einem Elektrophotometer gegen Wasser gemessen. Abb. 7 zeigt die Zusammenhänge zwischen spezifischer Viskosität η_{sp} und Durchsichtigkeit D bei bestimmter PVA-Konzentration und variierender BS-Konzentration. Man muß besonders beachten, daß im Gegensatz zu Boraxzusatz (2) mit BS die Lösung nicht geliert, sondern die PVA-Moleküle sich stark knäueln.

Dies erklärt sich dadurch, daß die Hydrophilität der OH-Radikale in PVA durch BS blockiert wird. Gemäß den Messungen der Bindung trübt sich die Lösung, und die Komplexpolymeren knäueln sich dann, wenn p/r, d. h. (Grundmol PVA)/(Mol gebundener BS) den Wert 10 — 12 erreicht. Da die Bindungsart des Komplexes von Monodioltypus ist, ist für eine vollkommene Knäuelung des PVA das Verhältnis $p/2r$ gleich 5 —6 nötig, d. h. ungefähr eine 15 — 20 %ige Blockierung der genannten OH-Radikale eines PVA-Moleküls.

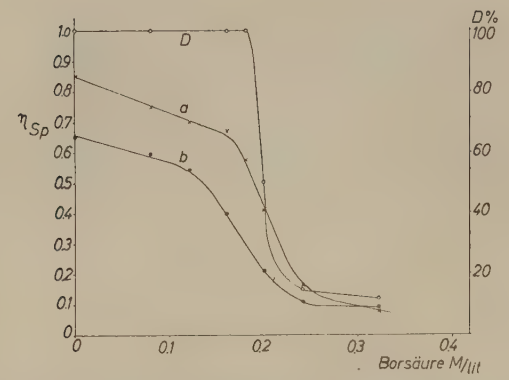


Abb. 7. Spezifische Viskosität und optische Durchsichtigkeit der PVA-Borsäure-Komplexlösungen von bestimmter PVA-Konzentration (0,137 Gm/lit) in verschiedenen Borsäurekonzentrationen. a: η_{sp} bei 25° C. b: η_{sp} bei 45° C. D: Durchsichtigkeit bei 25° C

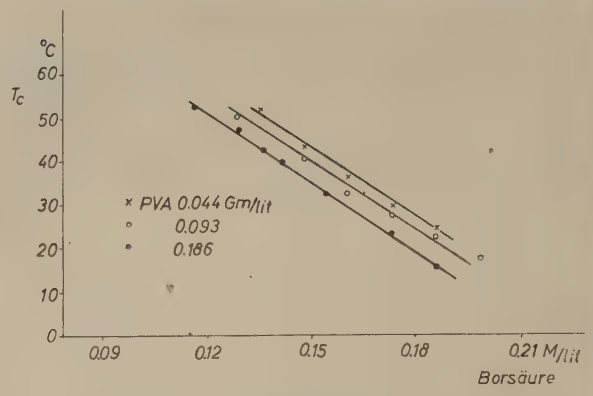


Abb. 8. Kritische Temperatur T_c von PVA-Borsäure-Komplexlösungen

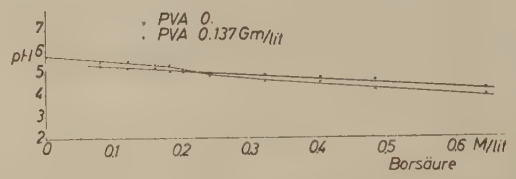


Abb. 9. p_H von PVA-Borsäure-Komplexlösungen bei 15° C

4. Löslichkeit im Wasser

Die Löslichkeit des Komplexes im Wasser vermindert sich mit steigender Temperatur. Abb. 8 zeigt die Beziehung zwischen verschiedenen PVA-BS-Komplexen und der kritischen Temperatur T_c, bei der sich die Lösung im geschlossenen Rohre bei langsamer Temperatursteigerung zu trüben beginnt. Für eine gegebene PVA-Konzentration besteht eine lineare Beziehung zwischen T_c und der zugesetzten BS-Konzentration. Die Kurven von verschiedenen PVA-Konzentrationen verlaufen parallel zueinander. Für jede Kurve ist unterhalb der gemessenen BS-Konzentration keine Trübung mehr festzustellen.

Die gebundene Menge von BS auf PVA vermindert sich nur wenig mit steigender Temperatur. Die Entmischung dieser Komplexen durch Erwärmen verläuft also ähnlich wie bei wäßrigen Methylzelluloselösungen (15) oder Polyvinylalkohol-Azetat-Copolymeren (16).

5. p_H

Bekanntlich verstärkt sich die Azidität der BS-Lösung durch Didiol-Bindung mit Polyalkohol, während sie sich kaum durch Monodiol-Bindung verändert (5). Abb. 9 zeigt die p_H-Werte der BS-Lösung bei Zusatz von PVA. Die p_H-Werte wurden mit einem Beckman-p_H-Meter gemessen. Die p_H-Werte des verwendeten Wassers waren 5,80. In verhältnismäßig verdünnter BS-Konzentration vermindert sich das p_H durch PVA-Zusatz wenig, in der konzentrierten BS-Lösung dagegen stark. Die geringe Verminderung des p_H in verdünnter BS-Konzentration bestätigt die Komplexbildung von Monodioltypus. Mit der Zunahme der Komplexkonzentration vermehrt sich die Wechselwirkung zwischen den Komplexen, so daß die Azidität allmählich unterdrückt wird. Der Schnittpunkt der beiden Kurven in Abb. 9 stimmt mit der plötzlichen Trübungsverstärkung überein (Abb. 7). Eine Erklärung für die Aziditätsverminderung der Komplexlösung in konzentrierter BS im Vergleich mit BS-Lösung allein können wir noch nicht geben.

Herrn Prof. Dr. N. Sata schulden wir großen Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an dieser Untersuchung.

Diese Untersuchung wurde zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Zusammenfassung

1. Die Bindung der bekannten Reaktion zwischen Polyvinylalkohol und Borsäure im Wasser wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

2. Die Bindungsart ist von Monodioltypus.

3. Die Veränderungen der freien Energie, der Enthalpie und der Entropie in dieser Reaktion wurden berechnet.

4. Löslichkeit im Wasser, Viskosität und p_H der wäßrigen Lösung dieser Komplexverbindungen wurden gemessen. Die Löslichkeit im Wasser vermindert sich mit der Temperaturerhöhung.

Schrifttum

1) Tsuzuki, Y., Bull. chem. Soc. Japan. **16**, 23 (1941); A. Deutsch und S. Osoling, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1637 (1949); S. D. Ross und A. J. Catotti, ibid. **71**, 3563 (1949); S. M. Mehta und K. V. Kantak, ibid. **74**, 3470 (1952).

2) Deuel, H. und H.Neukom, Makromol. Chem. **3**, 13 (1949).

3) Irany, E. P., Ind. Eng. Chem. **35**, 1290 (1943).

4) West, C. D., J. chem. Phys. **17**, 219 (1949).

5) Hermans, P. H., Z. anorg. allgem. Chem. **142**, 83, 111 (1925).

6) Marvel, C. S. und C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1045 (1938).

7) Mark, H., Analyt. Chem. **20**, 104 (1948); P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, S. 235 (New York 1953).

8) Klotz, I. M., F. A. Walker und R. P. Pivan, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1486 (1946); I. M. Klotz, The Proteines (H. Neurath und K. Bailey), Vol. I, Teil B, S. 727 (New York 1953).

9) Saito, S. und H. Okuyama, Kolloid-Z. **139**, 150 (1954).

10) Jörgensen, G., Z. angew. Chem. **10**, 5 (1897).

11) Flory, P. J., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1518 (1939); ibid. **72**, 5052 (1950).

12) Klotz, I. M. und J. M. Urquhart, ibid. **71**, 847 (1949).

13) Scholtan, W., Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).

14) Laidler, K. J. und J. P. Hoare, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2489 (1950).

15) Stawitz, J., Melliand Textilber. **33**, 737 (1952).

16) Nord, F. F., M. Bier und S. N. Timasheff, J. Amer. chem. Soc. **73**, 289 (1951).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die Peptisation des Lignins

Von A. Buzágh und Ildiko Tar

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

I. Einleitung

Es sind in den letzten zwei Jahrzehnten zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit Ligninproblemen, und zwar in erster Linie mit der Aufklärung der chemischen Konstitution und mit der technischen Verwertung des Lignins, in zweiter Linie mit seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften befassen (1); dennoch sind bisher verhältnismäßig in kleiner Anzahl solche Ergebnisse bekannt, die die aufgetauchten Ligninprobleme einer befriedigenden und endgültigen Lösung zuführten. Unsere heutigen Kenntnisse sind insbesondere auf dem Gebiete der kolloidchemischen Ligninprobleme noch ziemlich lückenhaft, obwohl auch diesbezüglich sehr ausführliche und wertvolle Arbeiten vorliegen, von denen besonders die Arbeiten von H. Erbring und H. Peter (2), H. Pallmann (3) und seinen Mitarbeitern, E. Junker (4) und H. Perrenoud (5) zu erwähnen sind. Es erhellt aus den Ergebnissen der Arbeiten dieser Forscher überzeugend, daß infolge des kolloiden Charakters des Lignins zwangsläufig notwendig ist, der Ligninforschung auch von den Gesichtspunkten der Kolloidchemie aus ein eingehenderes Interesse zu widmen. Dies ist um so mehr begründet, weil die Kolloideigenschaften des Lignins nicht nur in der angewandten Chemie, sondern auch in der theoretischen Kolloidchemie von Bedeutung sind. Es ist nämlich das Lignin infolge seiner kolloidchemischen Eigenheiten gewissermaßen als ein Modellsubstanz anzusehen.

Auf Grund der strukturchemischen Untersuchungen ist das Lignin als ein Heteropolymerisat von verschiedenen Abkömmlingen des Phenylpropans und ähnlicher Verbindungen zu betrachten. Nach Freudenberg (6) liegt der größte Teil des Lignins in Pflanzen in hochkondensierter Form vor, nur ein kleiner Teil ist niedrigmolekular. Die Bausteine können somit bereits bei der Ligninbildung Aggregate verschiedener Zusammensetzung und variablen Polymerisationsgrades und Dispersitätsgrades ergeben.

Das Lignin läßt sich aus den Pflanzenbestandteilen mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkalihydroxydlösungen, Phenole, Alkohole, organische Säuren, Dioxan, Bisulfitlösungen, gewinnen. Die mit verschiedenen Methoden isolierten Lignine haben nicht die gleiche Zusammensetzung, und somit zeigen sie auch in ihrem physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Verhalten — wenn auch nicht charakteristische, aber immerhin recht deutliche quantitative Unterschiede. Das isolierte und getrocknete Lignin ist stark hydrophob, es ist unlöslich in Wasser, es läßt sich aber in den oben erwähnten Lösungsmitteln leicht peptisieren. Die Unlöslichkeit im Wasser, dagegen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Peptisierbarkeit durch Alkalihydroxyde erteilt dem Lignin eine Ähnlichkeit zu den Humussäuren und den höheren Fettsäuren. Die Unlöslichkeit im Wasser spricht dafür, daß die Aggregation der Ligninmoleküle vorwiegend durch die Bindungskräfte zwischen den apolaren Gruppen bedingt ist; diese Kräfte können ja mit den polaren Wassermolekülen nicht gelockert werden. Daß aber dabei gewissermaßen auch die Bindungen zwischen den polaren Gruppen mitbeteiligt sind, geht aus der Tatsache hervor, daß das Lignin auch in apolaren Verbindungen — wie in Kohlenwasserstoffen — unlöslich ist. Andererseits beweist die Löslichkeit in wäßrigen Alkalihydroxydlösungen und insbesondere die recht gut

definierbare Alkalibindungsfähigkeit, daß das Lignin sauere Gruppen enthält, deren Sättigung mit Alkalihydroxyden zur Bildung von dissoziierbarem Alkalilignin und zugleich zur starken Erhöhung der Hydrophilität führt. Zwischen den zwei extremen Fällen, nämlich zwischen der starken Assoziation und Unlöslichkeit im Wasser einerseits und der vollständigen Desaggregation und Auflösung in entsprechend konzentrierten Alkalihydroxydlösungen andererseits, können verschiedene Zwischenzustände auftreten. In den Zwischenzuständen werden nicht alle vorhandenen sauren Gruppen abgesättigt, infolgedessen besteht noch die Möglichkeit der Aggregation, aber zugleich auch die der Auflösung. Es wird dann das Lignin unter Bildung von aufgeladenen Mizellen verschiedner Größe gelöst. Dieses Bild ist prinzipiell dasjenige der Dissolutionspeptisation. Einen typischen Fall der Dissolutionspeptisation findet man — wie dies aus den Arbeiten von Wo. Ostwald und R. Rödiger (7) bekannt ist — bei der Peptisation der Humussäure mit NaOH.

Das oben geschilderte Bild wurde auch von Pallmann und seinen Mitarbeitern Junker und Perrenoud auf Grund von sehr ausgedehnten Untersuchungen entwickelt. Junker hat nämlich festgestellt, daß mit steigender NaOH-Konzentration der aufgelöste Anteil des Lignins zunimmt und bei einer bestimmten NaOH-Konzentration eine völlige Auflösung des Bodenkörpers erreicht wird. Aus der Tatsache, daß die 100%ige Auflösung auch bei höheren Alkalikonzentrationen bestehen bleibt, hat Junker mit Recht gefolgert, daß die Auflösung des Lignins mit NaOH in der Hauptsache eine Dissolution unter Bildung von Na-Lignin ist. Zugleich hat Junker kurz auch darauf hingewiesen, daß die Dispergierung des Lignins mit NaOH nicht nur von der NaOH-Konzentration, sondern auch von der relativen Menge des aufzulösenden Lignins und von der Temperatur abhängig ist. Es scheint also, daß sich das Lignin bezüglich seiner Dispergierbarkeit mit NaOH in der Tat ähnlich der Humussäure verhält.

Trotz der eingehenden Untersuchungen der genannten Forscher zeigt ein objektives Studium der vorhandenen und zugänglichen Versuchsergebnisse, daß es bezüglich der Peptisation des Lignins noch zahlreiche Erscheinungen gibt, die nicht systematisch untersucht worden sind und durch deren Erforschung für die Klärung mancher Ligninprobleme nützliche Resultate erreicht werden könnten. So ist u. a. der ganze Verlauf der Peptisationskurven (Konzentrations- und Bodenkörpermenge-Kurven) des Lignins nicht bekannt. Die Kenntnis der Peptisationskurven ist insofern von Bedeutung, weil der Charakter der Peptisation mit Sicherheit nur auf Grund der Peptisationskurven beurteilt werden kann. Mangelhaft sind unsere Kenntnisse auch über die Konstitution (chemische Zusammensetzung, Dispersitätsgrad usw.) der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Ligninsole. Diesbezügliche Untersuchungen könnten eventuell auf die Fraktionierbarkeit des Lignins durch Peptisation nähere Auskünfte liefern. So gut wie ganz unbekannt ist auch der Einfluß von verschiedenen, nicht peptisierenden Zusatzstoffen — wie z. B. Neutralsalzen—auf die Peptisierbarkeit des Lignins. Diese letztere Frage ist nicht nur von den Gesichtspunkten der verschiedenen technischen und bodenkundlichen Ligninprobleme aus, sondern auch hinsichtlich auf die allgemeinen Peptisationsfragen von besonderer Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Peptisation des Lignins insbesondere von diesen Gesichtspunkten aus untersucht; jedenfalls wurden dabei manche Versuche mit verschiedenen Ligninpräparaten ausgeführt, um zu sehen, in welchem Maße sich die durch die Herkunft und Darstellungsweise bedingte Beschaffenheit in der Peptisierbarkeit und in den Eigenschaften der Ligninsole äußert.

II. Untersuchungsmethodik

1. Die Herstellung des Lignins. Die verwendeten Ligninpräparate wurden nach der — von uns gewissermaßen modifizierten — Methode von Beckmann und Liesche (8) mit alkoholischer NaOH-Lösung aus Roggenstroh, Fichtenholzsägemehl und aus Torf hergestellt. Einige Versuche wurden auch mit Dioxan-Lignin ausgeführt. Die alkalische Extraktion ist jedenfalls nicht die mildeste Gewinnungsmethode des Lignins. Immerhin lassen sich mit dieser Methode wenn ihre Ausführung unter streng gleichen Bedingungen erfoigt, aus derselben Ausgangssubstanz Ligninpräparate mit genügend gleichen Beschaffenheiten gewinnen; und dies war in Anbetracht der Ziele unserer Untersuchungen hinreichend und befriedigend.

Das ausgesuchte Rohmaterial wurde mit achtfacher Menge einer 2%igen NaOH-Lösung, die 40% Wasser und 60% Äthanol enthielt, extrahiert. Im Falle der Herstellung von Stroh- und Fichtenlignin wurde das Ausgangsmaterial (Strohschnitzel und Fichtensägemehl) vor der alkalischen Extraktion zur Entfernung der Harze, Wachse und Fettstoffe mit einem Gemisch von Alkohol-Benzol 1 : 1 behandelt, filtriert und bis zur Entfernung des Alkohol-Benzol-Gemisches bei 50—60° getrocknet. Die alkalische Extraktion erfolgte bei einer Serie 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur, bei anderer Serie wurde die Extraktion nach 48 Stunden bei der Siedetemperatur des Gemisches in einem Rundkolben mit Rückflußkühler 4 Stunden lang auf dem Wasserbade fortgesetzt. Es wurden also kalt und warm extrahierte Stroh- und Holz-Ligninpräparate hergestellt.

Das Torflignin wurde aus rohem Mischtorf (aus Sárrét im Komitat Fehér) gewonnen. Der Torf wurde durch mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser von den wasserlöslichen Bestandteilen befreit, sodann ausgepreßt und zerkrümelt und vor der alkalischen Extraktion zunächst bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet. Die Extraktion erfolgte sonst, wie oben angegeben, bei Siedetemperatur des alkalischen Wasser-Alkohol-Gemisches.

Nach der Extraktion wurde die trübe Lösung von dem abgesetzten Sediment abgegossen und filtriert. Die filtrierte Lösung wurde mit 10%iger Salzsäure angesäuert, wodurch das Lignin als eine amorphe, braune

Masse ausfällt. Das gefällte, mit Wasser ausgewaschene Lignin wurde dann in 2%iger NaOH-Lösung aufgelöst und mit 10%iger Salzsäure wieder ausgefällt. Diese letztere Operation wurde dreimal wiederholt. Schließlich wurde das filtrierte Lignin mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chloridreaktion ausgewaschen, soweit wie möglich abgesaugt und im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde nach Pulverisierung in einem Porzellanmörser und sodann in einem Achatmörser durch ein Bronzesieb mit 10000 Maschenzahl gesiebt und in einer gut schließenden Flasche im Dunkel aufbewahrt.

Die Herstellung des Dioxan-Lignins erfolgte mit der von Perrenoud (9) angewandten Methode.

2. Die Ausführung der Peptisationsversuche. Die Peptisation der Ligninpräparate erfolgte mittels NaOH. Beim Stroh- und Holzlignin wurden in Zentrifugiergläsern von etwa 60 ml Inhalt von 0,1—4 g steigende Ligninmengen abgewogen und serienweise mit 50 ml Peptisatorlösung verschiedener Konzentration übergossen. Beim Torflignin wurden die Versuche mit 20 ml Peptisatorlösung ausgeführt. Die Proben wurden mit einem Glasstab kräftig aufgerührt und in den mit Stopfen verschlossenen Gläsern 3 Tage lang im Dunkel stehen gelassen. Während dieser Zeit wurden die Proben öfters durchgerührt bzw. stark aufgeschüttelt. Die Kontrollanalysen ergaben nach dieser Zeit keine wesentliche Löslichkeitsänderung. Die Proben wurden mit einer Laboratoriumszentrifuge mit 2500 Umdrehungen 30 Minuten lang zentrifugiert, und die überstehende klare Flüssigkeit wurde von dem abgetrennten Ungelösten zur Gehaltsbestimmung, eventuell zu weiteren Untersuchungen mit einer Pipette sorgfältig abgehoben.

3. Die Bestimmung der Konzentration der Ligninlösungen wurde im allgemeinen mit kolorimetrischer Methode ausgeführt, die gelegentlich mit der indirekten Permanganatmethode nach U. Springer (10), modifiziert von O. L. Heinen (11), kontrolliert wurde.

Die kolorimetrische Konzentrationsbestimmung geschah nach dem Vorgang von A. Buzágh (12), der bei der Bestimmung von Humussäure angewandt wurde und der darauf beruht, daß den Lösungen — um kolorimetrisch vergleichbare Färbung zu erzielen — überschüssiges Alkali zugesetzt wird. Als Vergleichsskala dienten Ligninlösungen bekannten Gehalts, also Lösungen, die durch vollständige Auflösung von abgewogenen Mengen des Ausgangslignins in 2%igen NaOH-Lösungen dargestellt wurden.

Die Permanganatmethode wurde wie folgt ausgeführt: Abgewogene Menge (1 g) des Ausgangslignins wurde in 100 ml 0,2 n NaOH-Lösung suspendiert bzw. aufgelöst. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen verschiedene Lösungen von bekannter Konzentration dargestellt. Je 10 ml dieser Lösungen wurden mit 20 ml 4 n Schwefelsäure, 20 ml 0,1 n Kaliumpermanganat und 50 ml destilliertem Wasser versetzt, 15 Minuten auf siedendem Wasserbad belassen. Dann wurde das überschüssige Permanganat mit 20 ml 0,1 n Natriumoxalatlösung reduziert und das überschüssige Oxalat mit 0,1 n Kaliumpermanganat zurücktitriert. Es ergab sich, daß eine lineare Proportionalität zwischen dem Kaliumpermanganatverbrauch und der Lichtabsorption besteht, woraus folgt, daß die kolorimetrische Bestimmung der Ligninsole zuverlässige Resultate liefert. Infolgedessen haben wir bei den Serienmessungen die schnellere kolorimetrische Methode bzw. die Messung der Lichtabsorption (mit dem lichtelektrischen Kolorimeter nach Lange) angewandt.

4. Die Untersuchung der Eigenschaften der Ligninsole.

a) In mehreren Serien der Versuche wurden die durch die Peptisation erhaltenen Ligninsole — außerdem, daß ihre Ligninkonzentration bestimmt wurde — auch von anderen Gesichtspunkten aus untersucht. Es wurde nämlich der Metoxylgehalt und das Basenbildungsvermögen bzw. das Äquivalentgewicht der peptisierten Anteile bestimmt. Ferner wurde die Elektrolytkoagulation der Ligninsole untersucht; bei einigen Solen wurde auch das Mizellgewicht des gelösten Lignins bestimmt.

b) Die Bestimmung des Metoxylgehaltes erfolgte nach der mikro-analytischen Methode von F. Vieböck und C. Brecher (13) mit HJ der Dichte 1,7. Das peptisierte Lignin wurde aus den Solen zunächst mit HCl gefällt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die abgewogene Menge des getrockneten Lignins wurde in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid in Phenol gelöst.

c) Der Laugenverbrauch bzw. das Äquivalentgewicht (bezogen auf NaOH) wurde mit konduktometrischer Titration bestimmt. Wird eine Ligninlösung, die vor der Titration einen Überschuß an freier NaOH enthält, mit HCl konduktometrisch titriert, so nimmt die Leitfähigkeit durch die Zugabe von HCl zunächst annähernd linear ab, und nach Zugabe einer bestimmten HCl-Menge tritt auf der Titrationskurve ein ziemlich scharfer Knickpunkt (A_1) auf. Bei fortgesetzter Zugabe an HCl strebt die Leitfähigkeit einem flachen Minimum zu, um von dort wieder mit zunehmender HCl-Konzentration zunächst langsam, dann nach Erreichen eines zweiten Knickpunktes (A_2) steil anzusteigen. Bis zu dem ersten Knickpunkt wird die freie Lauge vollständig neutralisiert, und nach dem zweiten Knickpunkt tritt die freie HCl auf; zwischen den zwei Knickpunkten wird das Na-Lignin durch HCl zersetzt. Die Differenz $(A_2 - A_1)$ zwischen den verbrauchten HCl-Mengen, die den zwei Knickpunkten entsprechen, ist diejenige HCl-Menge (in ml), die mit der an Lignin gebundenen Na-Menge äquivalent ist. Ist der Ligningehalt der titrierten Lösung bekannt, so läßt sich aus der Differenz $(A_2 - A_1)$ der Laugenverbrauch des Lignins (NaOH/1 g) und sein Äquivalentgewicht (E), bezogen auf NaOH, berechnen:

$$E = \frac{1000 \cdot q}{(A_2 - A_1) \cdot M};$$

Hierbei bedeuten q die anwesende Ligninmenge und M die Molkonzentration der zur Titration angewandten HCl-Lösung.

Die Messungen wurden je nach der Solkonzentration mit 5—10 ml Solmengen ausgeführt, die vor der Titration mit 2—3 Tropfen von 2%iger NaOH-Lösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt wurden. Die Titration erfolgte mit 0,005—0,01 n genau eingestellten HCl-Lösungen.

d) Die Untersuchung der Elektrolytkoagulation der Ligninsole erfolgte durch die Ermittlung der Koagulationswerte mit derselben Methode, die auch von Junker (14) angewandt wurde. Es wurde also die bei verschiedenen Konzentrationen des Koagulators bis zur makroskopisch sichtbaren Flockung benötigte Zeit festgestellt. Aus der Zeit-Koagulator-Konzentrationskurve wurde die Konzentration des Koagulators als Maß der Koagulationswirkung ermittelt, die das Sol in genau 120 Minuten makroskopisch sichtbar koaguliert.

e) Die Bestimmung des Mizellgewichtes des peptisierten Lignins wurde nach der osmotischen Methode mit Anwendung von Zellophanmembranen ausgeführt.

III. Versuchsergebnisse

1. Die Peptisation des Lignins mittels NaOH

Es wurde die Peptisation der hergestellten Lignine vor allem vom Gesichtspunkt der Bodenkörperregel aus untersucht. Die Ergebnisse der mit den drei verschiedenen Ligninpräparaten (Stroh-, Holz- und Torflignin) ausgeführten Peptisationsversuche sind graphisch in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt. In diesen tritt als Abszisse die eingewogene Ligninmenge (m in g pro 100 ml Peptisatorlösung), als Ordinate die in Lösung gegangene Menge (x in mg in 100 ml Lösung) auf. Die Zahlen an den einzelnen Kurven geben die Konzentration der Peptisatorlösung (c) in Millimol je Liter an.

Aus den Abbildungen ergibt sich folgendes: In allen drei Fällen zeigen die x, m-Kurven den Charakter der typischen Dissolutionspeptisation. Derselbe Kurvenverlauf wurde von Wo. Ostwald und Rödiger (15) bei der Alkalipeptisation von Humussäure und von W. Frömel (16) bei der Alkalipeptisation von Moorboden festgestellt. Die Kurven zeichnen sich auch in diesen Fällen durch einen linear ansteigenden und einen horizontalen, mit der Abszissenachse parallell aufenden Ast aus. Die ansteigenden Äste fallen bei Anwendung von Peptisatorlösungen verschiedener Konzentration praktisch aufeinander. Das horizontale Endstück ist nur bei entsprechend größeren Bodenkörpermengen zu beobachten. Zwischen dem ansteigenden linearen und dem horizontalen Ast tritt das Löslichkeitsmaximum auf, dessen Wert von der Konzentration des Peptisators ab-

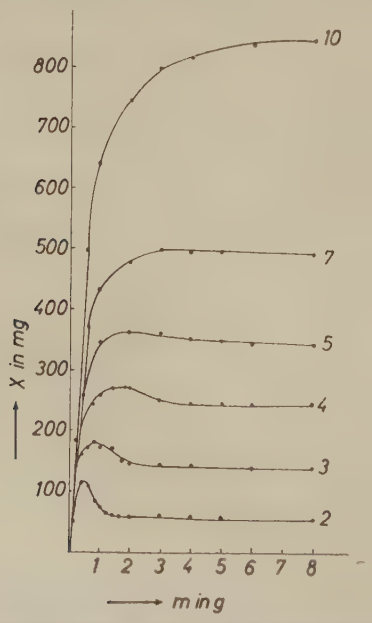


Abb. 1. Die Peptisation des Strohlignins mittels NaOH. Nach Versuchen von St. Bukoszá.

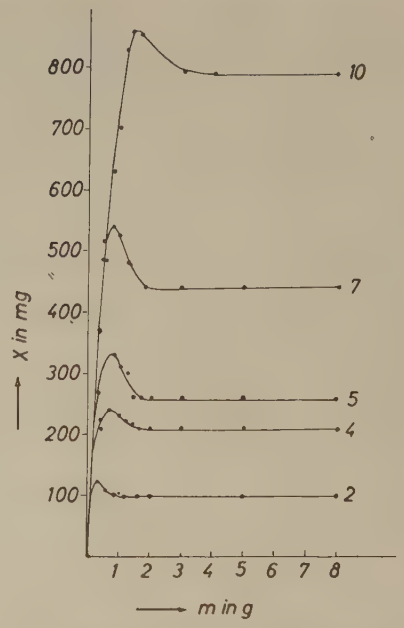


Abb. 2. Die Peptisation des in der Wärme extrahierten Fichtenholzlignins mittels NaOH. Nach Versuchen von Gizella Medreczky

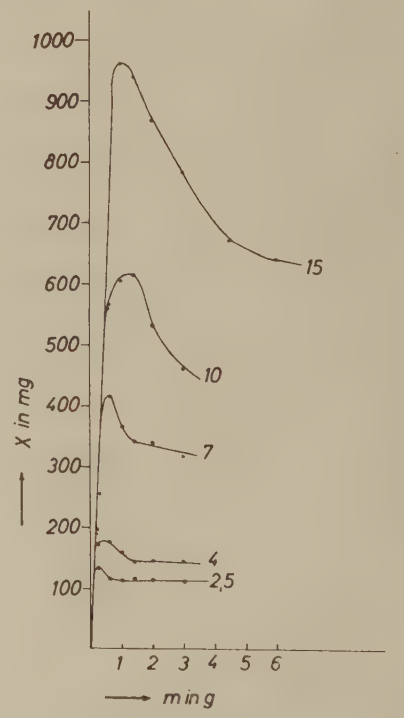


Abb. 3. Die Peptisation des Torflignins mittels NaOH

hängig ist. In den x, m-Kurven kommt also die Bodenkörperregel — wie zu erwarten war — in der für die Dissolutionspeptisation charakteristischen Form deutlich zum Ausdruck. Ähnlich wie bei der Alkalipeptisation der Humussäure ist auch bei der Peptisation der Lignine die chemische Auflösung, d. h. die Bildung des Na-Lignins der Grundvorgang. Entlang des linearen Astes, solange die peptisierende Lauge durch die Entstehung von Na-Lignin noch nicht erschöpft ist, nimmt die aufgelöste Menge proportional der angesetzten Ligninmenge zu. Erst wenn die peptisierende Lauge erschöpft wird, kann ein Bodenkörper erscheinen. Es sollte bei diesem Punkt ein Winkel auf der x, m-Kurve erscheinen, falls neben der reinen chemischen Auflösung keine andere lösende Wirkung auftreten würde. Dies ist in der Tat annäherungsweise der Fall, z. B. beim Holzlignin bei höheren Konzentrationen der peptisierenden Lösung. Wird nämlich zur Peptisation eine 40 millimolare NaOH-Lösung verwendet, so erhält man — wie dies die Abb. 4 zeigt — eine annäherungsweise für die einfache chemische Auflösung typische Winkelkurve.

Dagegen nimmt bei mittleren Peptisatorkonzentrationen die Löslichkeit auch nach dem Erscheinen des Bodenkörpers mit zunehmender angesetzter Ligninmenge bis zu einem Maximum zu, um dann entweder konstant zu bleiben oder wieder abzunehmen und einem Grenzwert zu konvergieren. Nur in dem Gebiete der Bodenkörperabhängigkeit der Löslichkeit tritt die Peptisation im strengen Sinne des Wortes auf. Unterhalb und oberhalb dieses Gebietes erfolgt die Auflösung vorwiegend durch die Dissolution unter Bildung von höchstdispersem Na-Lignin.

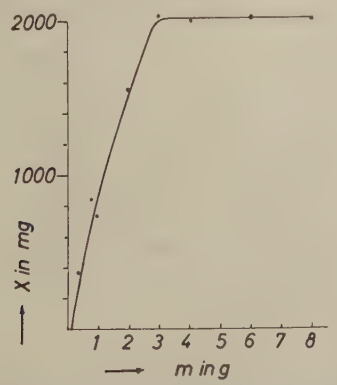


Abb. 4. Die x, m-Kurve der Peptisation des Holzlignins in NaOH-Lösung von 40 Millimol/L Konzentration. Nach Versuchen von Gizella Medreczky

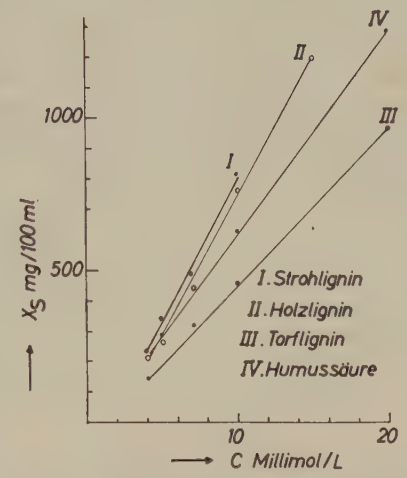


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Endkonzentration (x_s) der Ligninsole von der Anfangskonzentration des Peptisators bei verschiedenen Ligninen und bei der Humussäure

Als eine zweite Konsequenz läßt sich bereits aus den angeführten x, m-Kurven die Tatsache feststellen, daß in quantitativer Beziehung zwischen der Peptisierbarkeit der verschiedenen Ligninpräparate recht bedeutsame Unterschiede bestehen. Die Unterschiede äußern sich in den Zahlenwerten der Konzentrationen der aus den verschiedenen Ligninen unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Ligninsole. Besonders deutlich kommen die Unterschiede in der Abhängigkeit der den horizontalen Ästen entsprechenden Endkonzentrationen (x_s) von der Anfangskonzentration des Peptisators (c) zum Ausdruck. In der Abb. 5 wird diese Abhängigkeit durch die x_s, c-Kurven für die drei verschiedenen Lignine dargestellt. Hier wurde zum Vergleich auch die Kurve für Humussäure eingezeichnet, wie sie sich aus den Versuchsergebnissen von Wo. Ostwald und Rödiger (17) ergibt. Es ist aus dieser graphischen Darstellung vor allem zu ersehen, daß — von kleinen Unregelmäßigkeiten bei kleinen Konzentrationen abgesehen — die Beziehung zwischen x_s und c fast linear ist. Dies spricht abermals dafür, daß auch bei der Peptisation der Lignine, wie bei der der Humussäure, im Gebiete der großen Bodenkörpermengen der aufgelöste Anteil einfach proportional der Anfangskonzentration des Peptisators ist, wie dies bei der einfachen chemischen Auflösung im allgemeinen der Fall ist.

Dabei sieht man zugleich, daß die x_s, c-Kurven der untersuchten Präparate nicht aufeinander fallen; die Löslichkeit ist also

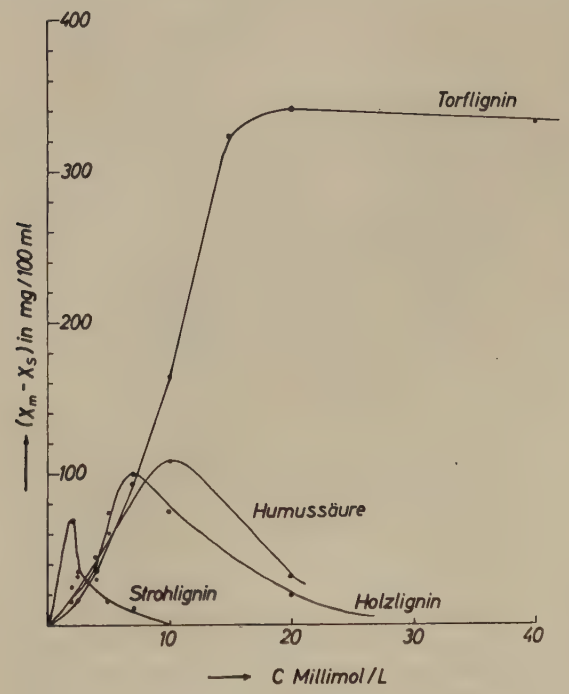


Abb. 6. Die $(x_m$-$x_s)$, c-Kurven der verschiedenen Lignine und der Humussäure

bei großen Bodenkörpermengen verschieden. Es ergibt sich die Reihenfolge: Strohlignin > Holzlignin > Humussäure > Torflignin.

Ein weiterer Unterschied zwischen dem Verhalten der verschiedenen Lignine kommt in der „peptisierten" Menge bei dem Maximum der x, m-Kurven zum Ausdruck. Für diese ist die Höhe des Peptisationsmaximums, d. h. die Differenz zwischen dem Maximum (x_m) und dem Endwert (x_s) der aufgelösten Menge, charakteristisch. Die Tabelle 1 zeigt die Zahlenwerte dieser Differenzen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Peptisators. Die aus diesen konstruierten $(x_m$-$x_s)$, c-Kurven sind in der Abb. 6 dargestellt.

Man sieht vor allem, daß die $(x_m$-$x_s)$, c-Kurven ein Maximum durchlaufen, d. h. die peptisierende Wirkung bei einer bestimmten Konzentration die größte ist. Es verhalten sich also die verschiedenen Lignine auch in dieser Hinsicht ganz ähnlich wie die Humussäure. Andererseits kommen zugleich auch die Unterschiede zum Ausdruck. Verschieden ist die Steilheit der Kurven, dann tritt das Maximum je nach der Art des Ausgangsmaterials bei verschiedener Konzentration des Peptisators auf, und schließlich sind auch die Werte der Maxima verschieden. Beachtenswert

Tabelle 1

Die Abhängigkeit der maximalen „peptisierten" Menge $(x_m - x_s)$ von der Anfangskonzentration (c) des Peptisators bei verschiedenen Ligninen und bei der Humussäure.

	$(x_m - x_s)$ in mg/100 ml			
c Millimol/L	Strohlignin	Holzlignin	Torflignin	Humussäure (nach Wo. Ostwald und Rödiger)
2	69,5	25	—	16
2,5	—	—	18	32
3	35	—	—	—
4	30	30	36	44
5	15	75	—	60
7	10	100	94	—
10	0	75	164	108
15		—	322	—
20		20	340	32
40		0	330	—

ist ferner, daß zwischen den $(x_m$-$x_s)$, c-Kurven und den x_s, c-Kurven etwa eine Antibasie besteht, insofern nämlich, daß die Reihenfolge der $(x_m$-$x_s)$, c-Kurven für verschiedene Lignine eine umgekehrte ist wie die der x_s, c-Kurven. Gemäß des Maximums der Peptisierbarkeit stellen sich die drei Lignine, wie zu ersehen, in die folgende Reihe: Torflignin > Holzlignin > Strohlignin. Dies bedeutet somit, daß, je größer die Dissolutionslöslichkeit (x_s), um so kleiner ist der peptisierbare Anteil $(x_m$-$x_s)$.

Worauf nun diese Unterschiede zwischen den verschiedenen Ligninen zurückzuführen sind, läßt sich auf Grund der angeführten Versuche kaum entscheiden. Sie können ebensogut auf der Verschiedenheit des Dispersitätsgrades (Polymerisations- bzw. Kondensationsgrades) wie auf der der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsstoffes beruhen. Allerdings scheint die Antibasie zwischen der Dissolutionslöslichkeit und der Peptisierbarkeit dafür zu sprechen, daß die Unterschiede zwischen dem Verhalten der verschiedenen Lignine nicht so sehr durch radikale chemische Verschiedenheiten des Ligningerüstes, als vielmehr durch dispersoidologische Eigenartigkeiten bedingt sind, wobei jedenfalls auch die Laugenbildungsfähigkeit, d. h. die Anzahl der saueren Nebengruppen, eine maßgebende Rolle spielen kann.

Die Ursachen der Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Ligninpräparate sind freilich nicht nur in der Beschaffenheit des pflanzlichen Rohmaterials, sondern auch in der Verschiedenheit

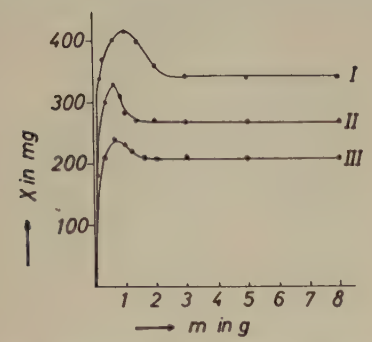


Abb. 7. Die x, m-Kurven von drei auf verschiedene Weise gewonnenen Holzligninen. Peptisatorkonzentration: 4 Millimol/L. I. Kurve: Dioxanlignin. II. Kurve: Alkalilignin kalt extrahiert. III. Kurve: Alkalilignin heiß extrahiert

der Gewinnungsmethode zu suchen. Dies zeigen z. B. die x, m-Kurven in der Abb. 7. Diese Kurven beziehen sich auf die Peptisation von drei verschiedenen Ligninpräparaten, die aus einem Fichtenholzsägemehl mit drei verschiedenen Methoden, namentlich durch Extraktion mit Dioxan, mit kalter und mit heißer alkoholischer NaOH-Lösung gewonnen wurden.

Der Unterschied in der Peptisierbarkeit der drei verschiedenen Ligninpräparate ist deutlich zu ersehen.

Für die Individualitäten der Lignine, die sich in der Peptisierbarkeit äußern, kann auch das Vorleben des pflanzlichen Rohstoffes von wesentlicher Bedeutung sein. Dies hat sich sehr ausgeprägt u. a. bei den Torfligninen gezeigt, die aus einem Torf nach vorherigem, verschieden langem Stehenlassen an der Luft gewonnen wurden. Wie aus den x, m-Kurven der Abb. 8 zu ersehen ist, nimmt die Peptisierbarkeit mit der Zeit der Alterung des Torfes in trockenem Zustand bedeutend ab. Die Kurve I bezieht sich auf ein Präparat, das aus dem Torf in seinem Grubenzustand erhalten wurde. Die Kurven II und III zeigen das Verhalten der Präparate, die aus dem Torf nach vorherigem 400tägigen, bzw. nach 570tägigen Stehenlassen an der Luft hergestellt wurden. Die an den Kurven stehenden Zahlenwerte bedeuten die Präparatennummer und die Konzentrationen der zur Peptisation angewandten NaOH-Lösungen in Millimolen/L.

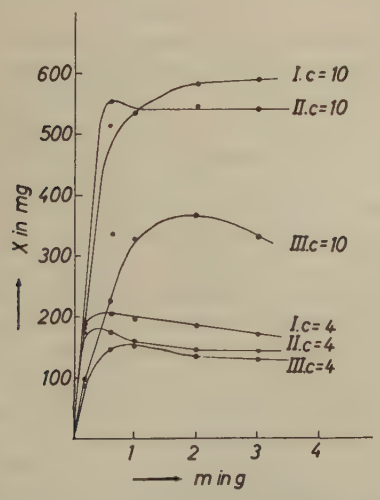


Abb. 8. Die Peptisierbarkeit der Torflignine, die aus einem Torf nach verschieden langem Stehenlassen an der Luft gewonnen wurden

Die wesentliche Abnahme der Peptisierbarkeit ist offenbar auf die zunehmende Kondensation (bzw. Polymerisation) infolge des Wasserverlustes und der Sauerstoffaufnahme zurückzuführen. Derartige Veränderungen sind freilich auch bei anderen Ligninstoffen zu erwarten.

2. Die Untersuchung der durch Peptisation isolierten Ligninfraktionen

Um der Erklärung der Eigentümlichkeiten der Ligninpeptisation näher zu kommen und um zu prüfen, inwiefern sich durch Peptisation einheitliche Ligninsole isolieren lassen, wurden die aufgelösten Anteile, die aus den Solen mit Salzsäure zunächst ausgefällt wurden, auf Methoxylgehalt und auf Äquivalentgewicht quantitativ untersucht. Diese Bestimmungen wurden jedenfalls auch bei den Ausgangspräparaten ausgeführt.

Die Zahlenwerte der Ergebnisse, die bei Strohlignin erhalten wurden, sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Ergebnisse beziehen sich auf dieselben Sole, deren Peptisationswerte in der Abb. 1 angegeben sind.

Aus den Zahlenwerten der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die CH_3O-Gehalte bei den verschiedenen Solen sowohl von der eingewogenen Ligninmenge, wie von der Peptisatorkonzentration weitgehend unabhängig sind, dagegen von dem CH_3O-Gehalt des Ausgangslignins unverkennbar abweichen. Es spricht diese Tatsache dafür, daß die ausgelösten Anteile in Anbetracht ihrer Bruttozusammensetzung untereinander gleich sind, dagegen von dem Ausgangslignin abweichen. Das Ausgangslignin muß also Bestandteile von verschiedener Zusammensetzung enthalten, von denen die

Tabelle 2

Methoxylgehalte der peptisierten Anteile des Strohlignins, die bei verschiedenen eingewogenen relativen Ligninmengen (m) durch Peptisation mittels NaOH verschiedener Konzentration (c) erhalten wurden. Nach Versuchen von St. Bukosza.

Methoxylgehalt des Ausgangsstoffes: 14,04%

m in g/100 ml	c=2	c=2,5	c=3	c=4	c=5	c=7	c=10
				CH_3O%			
0,2	12,98	12,82	12,92	12,80	12,90	12,83	12,87
0,4	12,94	12,88	12,98	12,91	12,93	12,88	12,69
1,0	12,59	12,69	12,77	12,98	12,87	12,91	12,93
3,0	12,78	12,72	12,86	13,02	12,85	12,72	12,55
4,0	12,93	12,90	12,95	12,57	12,89	12,63	12,84

Tabelle 3

„Äquivalentgewichte" (E) der peptisierten Anteile des Strohlignins, die bei verschiedenen relativen Bodenkörpermengen (m) durch Peptisation mittels NaOH verschiedener Konzentration (c) erhalten wurden. Nach Versuchen von St. Bukosza.

m in g/100 ml	c=2	c=3	c=4	c=5	c=7	c=10
			E			
0,4	710	583	450	—	—	—
0,6	550	590	—	—	555	510
1,0	375	580	650	700	620	612
2,0	310	500	675	770	683	745
3,0	316	483	625	720	730	785
4,0	306	480	610	690	725	867
6,0	302	466	605	670	735	890

an CH_3O reicheren Bestandteile in geringerem Maße peptisierbar sind.

Eine weitere Auskunft über die peptisierten Anteile erteilen die Äquivalentgewichte. Es ist aus den Zahlenwerten in Tabelle 3 zu ersehen, daß, während die CH_3O-Gehalte der peptisierten Anteile weitgehend unabhängig von der Bodenkörpermenge und von der Konzentration des Peptisators sind, die E-Werte der einzelnen Sole je nach der Bodenkörpermenge und der Peptisatorkonzentration bedeutsame Variabilität zeigen. Es lassen sich aber auch aus diesen Ergebnissen gewisse Regelmäßigkeiten und insbesondere auffallende Beziehungen zu den x, m-Kurven feststellen.

Es besteht nämlich — wie dies die E, m-Kurven in der Abb. 9 zeigen — eine unverkennbare Symbasie zwischen der Peptisierbarkeit und den Äquivalentgewichten der gelösten Anteile. Das Maximum bei mittleren Bodenkörpermengen, der horizontal auslaufende Ast bei größeren Bodenkörpermengen und die Abnahme der relativen Werte des Maximums mit zunehmender Peptisatorkonzentration sind gemeinsame

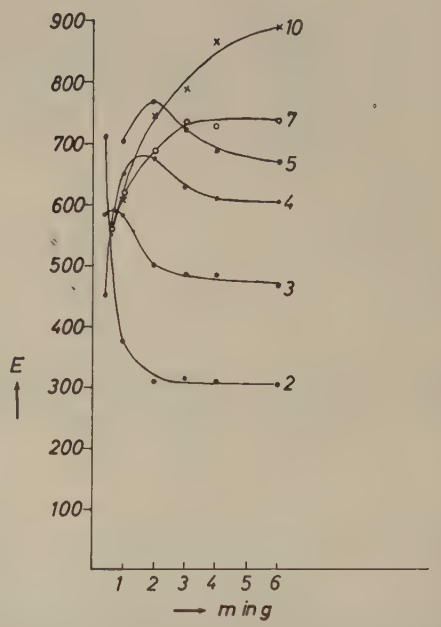


Abb. 9. Die E, m-Kurven der Strohligninsole bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des Peptisators. Nach Versuchen von St. Bukosza

Charakteristika der E, m- und der x, m-Kurven.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die bei verschiedenen m- und c-Werten gelösten Anteile, obwohl sie in Anbetracht des CH_3O-Gehaltes untereinander gleich sind, verschiedene Fraktionen repräsentieren, die sich voneinander in ihrer Laugenbildungsfähigkeit, d. h. in der Anzahl der alkalibindenden Gruppen unterscheiden. Daraus folgt, daß das Ausgangslignin auch in diesem Sinne kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus Fraktionen verschiedenen Äquivalentgewichtes besteht. Die Fraktionen sind um so weniger peptisierbar, je größer ihr Äquivalentgewicht ist. Dies folgt aus dem Parallelismus zwischen den x, m- und E, m-Kurven. Die Tatsache, daß die durchschnittlichen E-Werte entlang der Horizontale der x, m-Kurve liegen, d. h. bei größeren Bodenkörpermengen unabhängig von der relativen Bodenkörpermenge sind und nur von der Peptisatorkonzentration abhängen, deutet darauf hin, daß sich durch Peptisation mit Anwendung von verschieden konzentrierten NaOH-Lösungen Ligninfraktionen von verschiedenem durchschnittlichen Äquivalentgegewicht isolieren lassen.

Es war in weiterem von Interesse, näher zu untersuchen, inwiefern die Unterschiede der Äquivalentgewichte mit dem Dispersitätsgrad der gelösten Anteile in Be-

ziehung stehen. Es wurden deswegen einige Mizellgewichtsbestimmungen bei den unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Ligninlösungen ausgeführt. Die Bestimmungen erfolgten — wie bereits angegeben — mit der osmotischen Methode. Um den störenden Einfluß der überschüssigen NaOH zu eliminieren, wurden die Ligninsole vor der Messung des osmotischen Druckes dialysiert. Es ergab sich, daß die Mizellgewichte — wie dies die Zahlenwerte in der Tabelle 4 zeigen — bei den Lösungen, die dem Maximum der x, m-Kurve entsprechen, bedeutend größer sind als diejenigen, die bei den Lösungen entlang der Horizontale gefunden wurden. Es zeigt sich ferner, daß entlang der Horizontale bei gleicher Anfangskonzentration die Mizellgewichte annähernd konstant sind, aber mit der Zunahme der Peptisationswirkung (Peptisatorkonzentration) zunehmen.

Tabelle 4

Mizellgewichte der gelösten Anteile des Strohlignins.

Peptisatorkonzentration in Millimol/L	Mizellgewichte bei m=0,2g	m=0,8g	m=2g	m=4g
2	12020	12950	7280	6860
5	6280	—	6580	5880
10	—	7010	8300	8132

Diese Ergebnisse stehen mit den vorangehenden Feststellungen in voller Übereinstimmung. Es besteht zwischen den Mizellgewichten und den Äquivalentgewichten ein weitgehender Parallelismus, und dies ist wahrhaft ein Beweis dafür, daß man im Lignin — wie dies bereits von mehreren Forschern (18) festgestellt wurde — einen nicht nur chemisch, sondern auch dispersoidologisch uneinheitlichen, einen polydispersen Stoff vor sich hat.

3. Die Stabilität der Ligninsole

Es lag auf der Hand, die Unterschiede zwischen den unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Ligninsolen auch auf Grund der Stabilität zu untersuchen. Dies erfolgte durch die Bestimmung der Koagulationswerte von starken Elektrolyten.

Die Elektrolytkoagulation der Ligninsole wurde ausführlich zum ersten von E. Junker untersucht. Die Feststellungen von Junker (19) konnten wir bei unseren Alkalilignin sole völlig bestätigen. Die Ergebnisse einiger mit Strohligninsolen ausgeführten Bestimmungen zeigt die Tabelle 5. Es läßt sich aus den Ergebnissen feststellen, daß sich die Sole des Alkalilignins bezüglich der Elektrolytkoagulation ganz ähnlich verhalten wie die Sole des Dioxanlignins; jedenfalls sind die Koagulationswerte der Elektrolyte bei den Solen der Alkalilignine größer als bei den Solen des Dioxanlignins. Dies dürfte auf größere Hydrophilität der Sole des Alkalilignins zurückgeführt werden. Andererseits erscheint auch bei unseren Solen die Hardy-Schulzesche Wertigkeitsregel und die Regel der Hofmeisterschen Ionenreihen für Alkaliionen ausgeprägt. Schließlich konnten wir gleichfalls feststellen, daß sich die Gültigkeit der Wo. Ostwaldschen Aktivitätskoeffizientenregel nur auf die Alkalisalze beschränkt; sie konnte bei den höherwertigen Kationen nicht bestätigt werden. Dies dürfte wohl auf die Bildung von schwerlöslichen Metallverbindungen des Lignins zurückgeführt werden.

Tabelle 5

Koagulationswerte von verschiedenen Elektrolyten für das Ligninsol, das aus Strohlignin durch Peptisation mittels NaOH von 5 Millimol/L Konzentration bei Anwendung von 4 g/100 ml Ligninmenge erhalten wurden.
K = Koagulationswert in Millimol/L
f_+ = Aktivitätskoeffizient des Kations

Koagulator	K	f_+
NaCl	376	0,490
KCl	362	0,497
NH_4Cl	244	0,563
$(NH_4)_2SO_4$	306	0,526
$MgCl_2$	8,7	0,504
$CaCl_2$	5,0	0,594
$BaCl_2$	3,0	0,668

Vergleicht man nun z. B. auf Grund der in der Tabelle 6 dargestellten Koagulationswerte die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Ligninsole miteinander, so ergibt sich das folgende: 1. Die Sole, die bei mittleren Bodenkörpermengen (im Gebiet des Maximums der x, m-Kurve) entstehen, sind weniger koagulierbar als diejenigen, die mit Anwendung von größeren Bodenkörpermengen dargestellt werden. 2. Die Widerstandsfähigkeit der Sole gegenüber der koagulierenden Wirkung der Elektrolyte nimmt mit zunehmender Peptisatorkonzentration zu.

Es kommt also in diesen Feststellungen sehr deutlich zum Ausdruck, daß die relative Bodenkörpermenge und die Peptisatorkonzentration nicht nur für die pepti-

sierte Menge, sondern auch für die Stabilität des entstehenden Sols von entscheidender Bedeutung ist.

Tabelle 6

Koagulationswerte des NaCl für Strohligninsole im Maximum (x_m) und entlang der Horizontalen (x_s) der x, m-Kurve bei verschiedenen Anfangskonzentrationen (c) des Peptisators.

c in Millimol/L	Koagulationswerte in Millimol/L bei x_m	bei x_s
2	560	432
3	500	432
4	420	400
5	416	376
7	416	376
10	—	376

4. Der Einfluß der starken Elektrolyte auf die Peptisation des Lignins

a) Auf Grund der Koagulationsversuche hat sich fast notwendigerweise die Frage aufgeworfen, in welchem Sinne und in wie großem Maße die Alkalipeptisation des Lignins durch die starken Elektrolyte, insbesondere durch die Neutralsalze beeinflußt wird. Diese Frage ist sowohl bodenkundlich wie rein theoretisch von ziemlich großer Bedeutung.

Über den Einfluß von nicht peptisierenden Zusatzstoffen auf die Peptisation sind in der Literatur nur sehr spärliche Angaben zu finden. Beachtenswert sind jedenfalls die Untersuchungen von A. Dumanski (20). Dumanski hat die Peptisation des Ferrihydroxydgels mit $FeCl_3$ in Anwesenheit von verschiedenen Neutralsalzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten) untersucht. Er hat festgestellt, daß die untersuchten Salze auf die Peptisation hemmend wirken und infolgedessen die Peptisationskurven in Anwesenheit dieser Salze wesentliche Verzerrungen erleiden. Bei den Chloriden der verschiedenen Kationen hat sich die Regel der Hofmeisterschen Ionenreihen für gültig erwiesen. Bei der Wirkung der verschiedenen Alkalihalogenide fand er aber keine wesentlichen Unterschiede. Zwischen den verschiedenen Anionen zeigen die Sulfate die größte hemmende Wirkung, und zwar bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen. Dagegen ließ sich bei Anwendung von Natrium- und Magnesiumsulfat in größeren Konzentrationen eine Zunahme des Peptisationsgrades beobachten.

Erwähnenswert sind auch die Untersuchungen von M. O. Charmandarian und N. N. Andronikova (21). Sie haben Ferrihydroxydsole in Anwesenheit von verschiedenen Salzen (Chloride und Sulfate) durch Hydrolyse mit verschiedenen Karbonaten aus Ferrichloridlösungen dargestellt. Es ergab sich, daß die Stabilität der entstehenden Sole je nach der Art und Menge des zugesetzten Salzes verschieden ist. Durch die Chloride wird die Solstabilität herabgesetzt, und zwar in um so größerem Maße, je größer die Wertigkeit des Kations ist. Stärker wirken die Sulfate, deren Wirkung übrigens auch qualitativ von jener der Chloride abweicht. Bei entsprechend großen Salzkonzentrationen wird die Solstabilität in dem Maße verringert, daß die Reaktion zum Entstehen eines Gels führt. Es wurde die Salzwirkung auch in der Abhängigkeit von der Solkonzentration untersucht, und es ergab sich, daß die Solstabilität z. B. durch NaCl nur bis zu einer bestimmten Solkonzentration beeinflußt wird; über dieser Konzentration ändert sich die Salzwirkung nicht mehr.

b) Wir haben unsere diesbezüglichen Untersuchungen mit Torflignin ausgeführt. Es wurde die Wirkung von verschiedenen Chloriden in zwei Versuchsserien untersucht. Bei der ersten Serie haben wir zur Peptisation eine 4 millimolare und in der zweiten Serie eine 10 millimolare NaOH-Lösung angewandt. Diese Konzentrationen haben wir deshalb gewählt, weil die x, m-Kurven bei diesen Konzentrationen zwei verschiedene Typen repräsentieren. Im ersten Falle ist die x, m-Kurve eine Maximumkurve, im zweiten Falle zeigt sie einen monoton ansteigenden Verlauf. In beiden Fällen wurde die eingewogene relative Ligninmenge von 0—3 g/100 ml und die Konzentration des zugesetzten Salzes von 0—0,5 Mol/L bzw. von 0—2 Mol/L variiert. Zum Vergleich wurden die x, m-Kurven auch mit salzfreien NaOH-Lösungen aufgenommen. Übrigens erfolgten die Versuche auch in Anwesenheit von Salzen auf die bereits früher angegebene Weise.

Von den mit verschiedenen Chloriden angestellten Messungen seien hier zunächst nur die mit NaCl ausgeführten wiedergegeben. Die Resultate zeigen graphisch die nachstehenden Abb. 10 und 11. Als Abszisse dient auch hier die Anfangsbodenkörpermenge, als Ordinate die gelöste Menge in mg je 100 ml Lösung. Die Zahlen an den einzelnen Kurven bedeuten hier die NaCl-Konzentration in der Peptisatorlösung in Mol pro Liter.

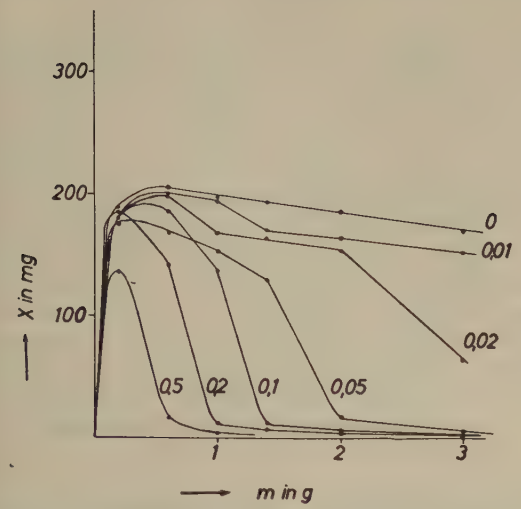


Abb. 10. Der Einfluß des NaCl auf die Peptisation des Torflignins mittels NaOH-Lösung von 4 Millimol/L Konzentration

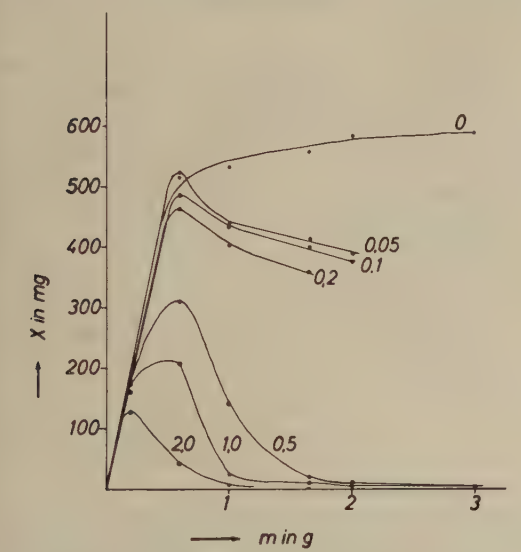


Abb. 11. Der Einfluß des NaCl auf die Peptisation des Torflignins in NaOH-Lösung von 10 Millimol/L Konzentration

Man erkennt zunächst aus den x, m-Kurven die auffallende antagonistische Wirkung zwischen dem NaOH und NaCl. In beiden Fällen — sowohl bei kleineren wie bei größeren NaOH-Konzentrationen — wird die peptisierende Wirkung durch das Kochsalz stark zurückgedrängt, und zwar in um so größerem Maße, je größer die Salzkonzentration ist. Bei größeren NaOH-Konzentrationen ist die Wirkung des Kochsalzes jedenfalls in dem Sinne kleiner, daß hier zum Erreichen von relativ gleich großen Effekten größere NaCl-Konzentrationen nötig sind. Sonst ist das Gesamtbild in beiden Fällen von demselben Charakter. Als das Wichtigste ist das folgende hervorzuheben: 1. Durch Zusatz von NaCl verlieren die x, m-Kurven den für die Dissolutionspeptisation charakteristischen Verlauf, und zwar in um so größerem Maße, je größer die NaCl-Konzentration ist. Mit zunehmender Salzkonzentration zeigen die Kurven bei größeren Bodenkörpermengen ein immer mehr steileres Gefälle und dann gehen sie in scharfe Glockenkurven über, die sich asymptotisch den Abszissenachsen nähern. Bei größeren Salzkonzentrationen zeigen also die x, m-Kurven einen für die Adsorptionspeptisation charakteristischen Verlauf. 2. Die Kurven beginnen auch in Anwesenheit von NaCl mit einem steil ansteigenden und gemeinsamen linearen Ast. Die Abbeugung der Kurven von der Lineare tritt bei um so kleineren Bodenkörpermengen auf, je größer die Konzentration des Salzes ist. 3. Das Maximum der Löslichkeit tritt auch in Anwesenheit von NaCl in demselben Gebiet des Bodenkörpers auf wie bei den x, m-Kurven für salzfreie NaOH-Lösungen. 4. Die maximale Löslichkeit nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab.

Die Tatsache, daß das Maximum der x, m-Kurven infolge der Anwesenheit des Salzes nicht verschwindet, sogar ausgeprägter wird, weist darauf hin, daß im Gebiete der mittleren Bodenkörpermengen, wo also neben der Dissolution auch eine ausgesprochene Peptisation auftritt, die peptisierende Wirkung der Natronlauge durch die antagonistische Wirkung des Salzes verhältnismäßig nur in geringem Maße gebremst wird. Es ist damit gleichbedeutend, daß die in diesem Gebiete entstehenden Sole die größte Widerstandsfähigkeit gegenüber den koagulierend wirkenden Elektrolyten besitzen. Diese Feststellung steht mit den Ergebnissen unserer bereits angeführten Koagulationsversuche völlig in Übereinstimmung. Es wurde ja bei den Solen des Strohlignins gezeigt, daß die Koagulationswerte im Falle der beim Maximum erhaltenen Sole größer sind als die Koagulationswerte im Falle der am horizontalen Ast der x, m-Kurve gewonnenen Sole. Diese Beziehung ließ sich auch bei den Torfligninsolen feststellen. So haben wir u. a. gefunden, daß der Koagulationswert des Kochsalzes im Falle des beim Maximum erhaltenen Soles etwa das zweifache des Koagulationswertes des am horizontalen Ast gewonnenen Soles beträgt (0,7 Mol/L gegenüber 0,3 Mol/L).

Tabelle 7

Der Einfluß der Alkalichloride in verschiedenen Konzentrationen auf die Peptisation des Torflignins mittels NaOH von 4 Millimol/L Konzentration

m in g/100 ml	x-Werte in mg/100 ml Sol bei Salzkonzentrationen von								
	0,01 Mol/L			0,10 Mol/L			0,50 Mol/L		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
0,2	176	179	173	193	180	195	141	136	134
0,6	194	200	202	202	180	177	21	17	10
1,0	183	195	188	168	138	15	5	4	—
1,4	163	171	169	88	13	6	4	4	—
2,0	147	164	172	5	5	—	—	—	—
3,0	148	152	128	0,4	2	—	—	—	—

Tabelle 8

Der Einfluß der Alkalichloride in verschiedenen Konzentrationen auf die Peptisation des Torflignins mittels NaOH von 10 Millimol/L Konzentration.

m in g/100 ml	x-Werte in mg/100 ml Sol bei Salzkonzentrationen von					
	0,10 Mol/L			1,00 Mol/L		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
0,2	173	161	197	180	174	175
0,6	458	487	580	207	207	205
1,0	342	435	581	50	25	27
1,4	266	400	530	14	10	13
2,0	231	375	437	—	4	3
3,0	175	63	16	—	1,6	2,5

c) Um den Einfluß der lyotropen Eigenschaften auf den Salzeffekt zu prüfen, wurden Versuche auch mit LiCl und KCl ausgeführt. Zum Vergleich sind die mit den drei verschiedenen Alkalichloriden erhaltenen Ergebnisse in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen läßt sich folgendes feststellen: Sowohl bei kleinen wie bei großen Salzkonzentrationen bestehen zwischen den Wirkungen der drei verschiedenen Alkalichloride keine wesentlichen Unterschiede. Dagegen zeigen sich bei mittleren Konzentrationen — wie dies insbesondere aus der graphischen Darstellung in den Abb. 12 und 13 hervorgeht — bedeutsame Unterschiede zwischen den verschiedenen Alkalichloriden. Es macht sich zugleich in dem mittleren Gebiet der Salzkonzentration die Regel der lyotropen Reihe geltend. Jedenfalls bestehen in dieser Beziehung zwischen den mit 4 millimolaren und den mit 10 millimolaren NaOH-Lösungen erhaltenen Resultaten auffallende Unterschiede. Im Falle der NaOH-Konzentration von 4 Millimol/L nimmt nämlich die hemmende Wirkung entsprechend der

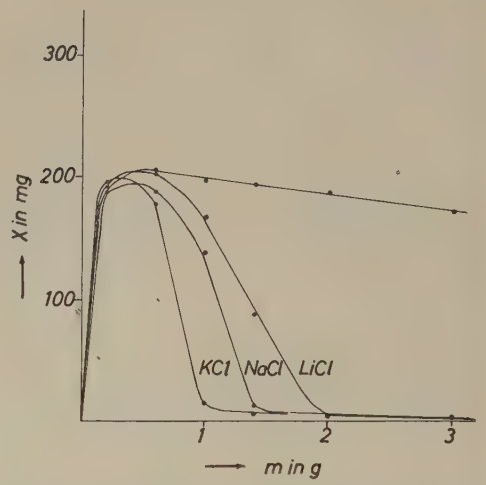


Abb. 12. Der Einfluß der Alkalichloride auf die Peptisation des Torflignins in NaOH-Lösung von 4 Millimol/L Konzentration. Salzkonzentration: 0,1 Mol/L

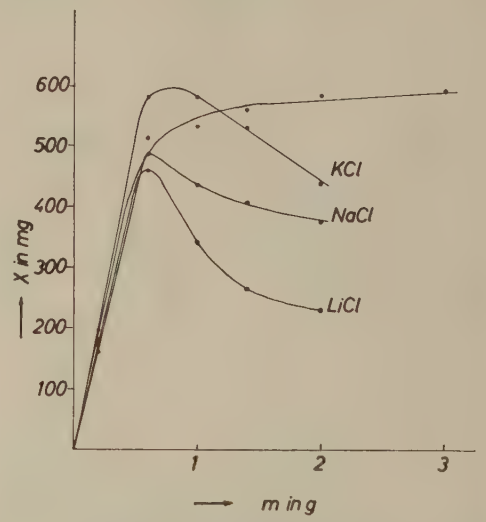


Abb. 13. Der Einfluß der Alkalichloride auf die Peptisation des Torflignins in NaOH-Lösung von 10 Millimol/L Konzentration

folgenden Reihenfolge zu: LiCl < NaCl < KCl. Bei der Anwendung von 10 millimolarer NaOH-Lösung kehrt sich die Reihenfolge um, indem dann die größte hemmende Wirkung das LiCl zeigt; die Reihenfolge ist also: KCl < NaCl < LiCl. Diese Umkehr der lyotropen Reihe dürfte wohl wieder auf die Unterschiede an hydrophilen Eigenschaften der zwei verschiedenen Sole zurückgeführt werden.

Es sei noch auf folgende bemerkenswerte Tatsache hingewiesen: Wie aus der Abb. 11 zu ersehen ist, entstehen im Falle der NaOH-Konzentration von 10 Millimol/L in Anwesenheit von KCl von mittlerer Konzentration etwas konzentriertere Sole als

mit salzfreier NaOH-Lösung. Diese Erscheinung läßt sich nur im Maximum bzw. in der Krümmung der x, m-Kurve beobachten. Die in solchen Fällen erhaltenen Solkonzentrationen überschreiten aber niemals die mit der betreffenden NaOH-Lösung maximal erreichbaren Solkonzentrationen. Es dürfte sich hier wohl um eine ähnliche Erscheinung handeln, die von J. Briggs (22) bei der Emulgierung mit stark hydrophilen Kolloiden, wie Gelatine, beobachtet wurde. Briggs konnte nämlich feststellen, daß sich die Stabilität der Emulsion durch Zugabe von kleinen Mengen schwacher Koagulationsmittel erhöhen läßt.

d) Um den Einfluß der Wertigkeit des Kations auf die Salzwirkung zu untersuchen, haben wir einige Versuche in Anwesenheit von Bariumchlorid ausgeführt. Die Ergebnisse stellt graphisch die Abb. 14 dar. Hier sind auf der Abszisse die Salzkonzentrationen in der Peptisatorlösung und auf der Ordinate die peptisierten Mengen bei gleicher Bodenkörpermenge (2 g pro 100 ml) aufgetragen. Zum Vergleich wurde in der Abbildung zugleich auch die Kurve für Kaliumchlorid eingezeichnet. Es ist aus den Kurven zu ersehen, daß die Konzentration, bei der die peptisierte Menge auf die Hälfte herabgesetzt wird, beim Kaliumchlorid etwa 27mal größer ist als bei Bariumchlorid (0,027 gegenüber 0,001 Mol/L). Mit der Zunahme der Wertigkeit des Kations nimmt also die peptisationshemmende Wirkung stark zu.

e) Was nun die Frage anbelangt, worauf der Salzeffekt bei der Peptisation zurückzuführen ist, darüber läßt sich auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse kaum etwas Endgültiges und Befriedigendes sagen. Es sind ja auch die Verhältnisse bei der Ligninpeptisation schon infolge der Kompliziertheit des Versuchsstoffes viel zu verwickelt, als daß man auf Grund der zur Verfügung stehenden, verhältnismäßig bescheidenen Ergebnisse in den Mechanismus der Teilvorgänge einen tieferen Einblick gewinnen konnte. Es ist ja zu vermuten, daß man hier mit mehreren Einzelvorgängen und maßgebenden Faktoren zu rechnen hat. Neben der einfachen Ionenadsorption und Chemosorption und mit diesen im Zusammenhang neben der elektrischen Ladung und Hydrophilität der Mizellen kann noch eine ganze Reihe von Faktoren wie die chemische Struktur, die Verschiedenheit der Bindungskräfte zwischen den einzelnen Teilchen und nicht zuletzt die Struktur der intermizellaren Flüssigkeit eine maßgebende Rolle spielen. In Anbetracht der Schwierigkeiten wollen wir auf die Deutung des von uns gefundenen Effektes bei dieser Angelegenheit verzichten. Es ist unseres Erachtens wünschenswert, den Salzeffekt zunächst auch bei anderen einfacheren, mehr übersichtbaren Systemen näher und systematisch zu untersuchen.

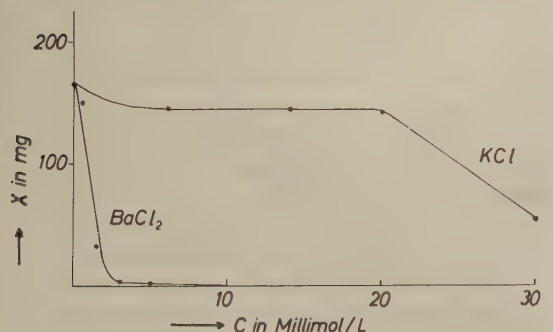


Abb. 14. Der Einfluß der Wertigkeit des Kations auf die peptisationshemmende Wirkung. NaOH-Konzentration: 4 Millimol/L

Zusammenfassung

1. Es wird die Alkalipeptisation mittels NaOH von verschiedenen Ligninen untersucht. Die Ligninpräparate wurden aus Roggenstroh, Fichtenholzsägemehl und aus Torf durch Extraktion mittels alkoholischer NaOH-Lösung und mit Dioxan hergestellt. Die Ergebnisse werden in Peptisationskurven wiedergegeben.

2. Es wird gezeigt, daß sich das Lignin bezüglich der Peptisierbarkeit mittels NaOH unabhängig von seinem Ursprung und seiner Herstellungsweise ganz ähnlich verhält wie die Humussäure. Es gilt die Ostwald-Buzághsche Bodenkörperregel in ihrer für die Dissolutionspeptisation typischen Form: mit zunehmender Bodenkörpermenge steil, linear ansteigender Ast, Löslichkeitsmaximum, dann flacher abfallender Teil und schließlich Endhorizontale, parallel zur Abszissenachse. Die durch den Ursprung und durch die Darstellungsweise bedingten Unterschiede zwischen den verschiedenen Ligninpräparaten kommen in dem quantitativen Verlauf der Peptisationskurven zum Ausdruck.

3. Es werden die Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen (bei verschiedenen Bodenkörpermengen und bei verschiedener Anfangskonzentration des Peptisators) entstehenden Ligninsole untersucht. Es wird der Methoxylgehalt, das Äquivalentgewicht und das Mizellgewicht der peptisierten Anteile bestimmt, und es wird die Stabilität der Sole auf Grund der Bestimmung der Koagulationswerte von Elektrolyten untersucht. Es ergibt sich das folgende:

a) Der Methoxylgehalt der gelösten Anteile ist unabhängig von der Entstehungsweise der Sole, aber kleiner als der des Ausgangsstoffes.

b) Die Äquivalentgewichte der gelösten Anteile, die den horizontalen Ästen der x, m-Kurven entsprechen, sind von der Bodenkörpermenge weitgehend unabhängig. Sie zeigen nur von der Peptisatorkonzentration eine geringfügige Abhängigkeit. Die dem Maximum der

x, m-Kurven entsprechenden Äquivalentgewichte sind größer und sie zeigen eine bedeutsame Variabilität mit der Bodenkörpermenge und Konzentration des Peptisators.

c) Die Mizellgewichte zeigen eine ähnliche Abhängigkeit wie die Äquivalentgewichte.

d) Die Koagulationswerte der Elektrolyte sind bei den im Maximumgebiet der x, m-Kurven entstehenden Sole größer als bei den Solen, die entlang der Horizontale entstehen.

4. Auf Grund der Ergebnisse unter 3. wird darauf gefolgert, daß das Lignin sowohl chemisch wie dispersoidologisch ein uneinheitlicher Stoff ist. Die den horizontalen Ästen entsprechenden Sole scheinen mehr einheitlicher zu sein als die den Maxima entsprechenden Sole.

5. Es wird der Einfluß von verschiedenen Chloriden (LiCl, NaCl, KCl und $BaCl_2$) auf die Peptisierbarkeit des Lignins mittels NaOH untersucht. Es ergibt sich, daß die Peptisierbarkeit durch die Anwesenheit der genannten Salze stark verringert wird, und zwar in um so größerem Maße, je größer die Salzkonzentration ist. Die hemmende Wirkung äußert sich in der Verzerrung der Peptisationskurven. Die x, m-Kurven verlieren in Anwesenheit der Salze ihre für die Dissolutionspeptisation charakteristische Form und sie gehen mit zunehmender Salzkonzentration allmählich in Maximumkurven über, deren absteigender Ast sich sehr stark der Abszissenachse nähert. Die dem Maximum entsprechende peptisierte Menge nimmt mit zunehmender Salzkonzentration ab. Für die Wirkung der verschiedenen Kationen ist sowohl die Wertigkeitsregel wie die Regel der lyotropen Ionenreihe gültig. Die Reihenfolge der Alkaliionen ist von der NaOH-Konzentration abhängig.

Schrifttum

1) Zusammenfassende Literatur: K. Freudenberg, Mitteilungen über Lignin. Meist in den Berichten der Dtsch. chem. Ges. — K. Freudenberg, Tannin-Cellulose-Lignin (Berlin 1933). — K. Freudenberg, Fortschritte d. chem. org. Naturstoffe, Bd. 2 (Berlin 1939). — E. Hägglund, Holzchemie (Leipzig 1939). — W. Fuchs, Die Chemie des Lignins (Berlin 1926). — F. E. Brauns, The Chemistry of Lignin (New York 1952).
2) Erbring, H. und H. Peter, Kolloid-Z. **96**,70 (1941).
3) Pallmann, H., Kolloid-Z. **101**, 72 (1942).
4) Junker, E., Kolloid-Z. **95**, 211 (1941).
5) Perrenoud, H., Kolloid-Z. **107**, 16 (1944).
6) Freudenberg, K., l. c. unter 1).
7) Ostwald, Wo. und W. Rödiger, Kolloid-Z., **43**, 225 (1927),
8) Beckmann, E. und O. Liesche, Z. angew. Chem. **34**, 285 (1921).
9) Perrenoud, H., l. c. unter 5).
10) Springer, U., Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 313 (1928).
11) Heinen, O. L., Diss. (München 1937).
12) Buzágh, A., Kolloid-Z. **45**, 220 (1927).
13) Vielböck, F. und C. Brecher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).
14) Junker, E., l. c. unter 4).
15) Ostwald, Wo. und W. Rödiger, l. c. unter 7)
16) Frömel, W., Kolloid-Z. **111**, 166 (1948).
17) Ostwald, Wo. und W. Rödiger, l. c. unter 7)
18) Siehe Zit. unter 1).
19) Junker, E., l. c. unter 4).
20) Dumanski, A., Kolloid-Z. **60**, 39 (1932).
21) Charmandarian, M. O. und N. N. Andronikova, Bull. Soc. Chim. Franče **1/2**, 95 (1952).
22) Briggs, J., Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).

Aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G., Werk Obernburg (Main)

Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

7. Mitteilung. Die Bildung des Poly-ε-caprolactams als Kondensationspolymerisation, eine reaktionskinetische Analyse von Versuchsdaten*)

Von Fritz Wiloth

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1955)

In der 4. Mitteilung (1) der vorliegenden Reihe ist gezeigt worden, daß sich das Gleichgewicht des Systems ε-Caprolactam-Poly-ε-caprolactam/Wasser bei geeigneter Wahl der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 qualitativ und über einen gewissen Bereich des Gesamtwassergehaltes W_0 auch quantitativ gut durch den folgenden chemischen Formelansatz beschreiben läßt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & \varepsilon\text{-Caprolactam} + H_2O \rightleftharpoons \varepsilon\text{-Aminocapronsäure } (K_1) \\ \text{b)} & -NH_2 + -COOH \rightleftharpoons -NHCO- + H_2O \quad (K_2) \end{array}\right\} \quad [1]$$

Es erscheint daher naheliegend, die Vorstellung [1] auch auf die Bildungsreaktion des Poly-ε-caprolactams anzuwenden. Besonders auf Grund des maßgeblichen Einflusses, den Wasser nicht nur auf die Lage des Endgleichgewichtes, sondern auch auf den Polymerisationsverlauf des Caprolactams besitzt (2, 3), wurde von uns bereits 1953 darauf hingewiesen (4), daß der chemische Ansatz [1] experimentell berechtigt zur Grundlage kinetischer Untersuchungen über die Aufbaureaktion gemacht werden kann. Die Vorstellung [1] besitzt den Vorzug, mit bekannten und einfachen chemischen Einzelreaktionen auszukommen.

Bei allen offensichtlich für den Ansatz [1] sprechenden Gründen zeigt die ε-Caprolactampolymerisation doch wesentlich zwei charakteristische Reaktionsmerkmale, die

*) 6. Mitteilung: F. Wiloth und W. Dietrich, Kolloid-Z. **143**, 138, (1955).

miteinander in einer Beziehung stehen, sich aber scheinbar nicht ohne weiteres aus dem Ansatz [1] erklären lassen: 1. Auch bei der Polymerisation mit reinem Wasser tritt in ausgeprägter Weise der Wendepunktscharakter des zeitlichen Lactamumsatz- und Polymerisationsgradverlaufes auf (2,3): an eine Induktionsperiode schließt sich ein auffallend steiler Anstieg an, der den Eindruck eines autokatalytischen Effektes erweckt. 2. Wird ε-Caprolactam an Stelle einer gewissen Menge Wasser mit der dem Wasser äquivalenten Menge ε-Aminocapronsäure polymerisiert, so ist eine Induktionsperiode experimentell nicht mehr feststellbar, und es wird eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet (3). Es ist mit ein Ziel der vorliegenden Arbeit zu zeigen, daß auch die beiden erwähnten experimentellen Befunde zwanglos aus dem Ansatz [1] heraus verstanden werden können.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine kinetische Analyse der in der 5. Mitteilung (3) wiedergegebenen experimentellen Daten über die Kinetik der ε-Caprolactampolymerisation in Gegenwart variierter Mengen Wasser und von ε-Aminocapronsäure bei konstanter Temperatur (220°). Im theoretischen Teil wird zunächst das Primärsystem [1] durch Einbeziehung aller möglichen Umamidierungsreaktionen erweitert; für den so resultierenden vollständigen chemischen Ansatz werden die reaktionskinetischen Differentialgleichungen aufgestellt. In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird dann auf Grund der gefundenen Differentialgleichungen die kinetische Analyse der experimentellen Daten ausgeführt, die zu Schlüssen über eine autokatalytische Beschleunigung der Reaktion und zu einer Abschätzung der unter bestimmten Annahmen geltenden Reaktionskonstanten führt.

A. Theoretischer Teil

1. *Chemische Formulierungen*

Bei Polyamidkondensationsreaktionen ist nach den Angaben der Literatur (5) mit dem Auftreten aller denkbaren Umamidierungsreaktionen zu rechnen. Wenn nunmehr die durch den Gleichgewichtsansatz [1] wiedergegebene chemische Vorstellung auf die Polymerisation des Caprolactams in Bereichen außerhalb des Gleichgewichtes sinngemäß übertragen werden soll, so muß daher den Umamidierungsreaktionen Rechnung getragen werden. Dies ist um so mehr erforderlich, als — wie sich zeigen läßt — außerhalb des Endgleichgewichtes im allgemeinen zu keinem Zeitpunkt der Reaktion streng eine Normalverteilung der Kettenmoleküle vorliegt. Die Umamidierungsreaktionen gewinnen so einen zusätzlichen Einfluß auf die zeitliche Änderung der Molzahl jeder einzelnen Molekülsorte, was besonders im Hinblick auf die zeitliche Änderung der Aminocapronsäurekonzentration von Bedeutung ist.

Bei der Aufstellung der kinetischen Differentialgleichungen sind daher die folgenden chemischen Reaktionen zu berücksichtigen:

$$
\begin{array}{lll}
1. & \mathrm{L} + \mathrm{H_2O} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AC_1} & (K_1) \\
2. & -\mathrm{NH_2} + -\mathrm{COOH} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} -\mathrm{NHCO}- + \mathrm{H_2O} & (K_2) \\
3. & \mathrm{L} + \mathrm{AC}_P \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AC}_{P+1} & (K_1 K_2) \\
4. & \mathrm{AC}_P + \mathrm{AC}_Q \underset{k_7}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AC}_{P+a} + \mathrm{AC}_{Q-a} & \\
5. & \mathrm{L} + \mathrm{AC}_{P+1} \underset{k'_8}{\overset{k'_5}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AC}_{P+2} & (K_1 K_2) \\
6. & \mathrm{AC}_{P+b} + \mathrm{AC}_{Q+c} \underset{k'_7}{\overset{k'_7}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AC}_{P+c} + \mathrm{AC}_{Q+b} &
\end{array}
\qquad [\mathrm{I}]
$$

Zeichenerklärung zu [I]:

L = ε-Caprolactam
P, Q = Polymerisationsgrade; $P = 1, 2, 3 \ldots$;
$Q = 1, 2, 3 \ldots$
$a = 0, 1, 2, 3 \ldots ; a \leqq (Q - 1)$;
$b = 1, 2, 3 \ldots ; c = 1, 2, 3 \ldots$
AC_P, AC_Q = lineare Kettenmoleküle vom Polymerisationsgrad P bzw. Q
$\mathrm{AC_1}$ = ε-Aminocapronsäure.

Die Gleichungen [I, 3] und [I, 4] beschreiben die Umamidierungsreaktionen, an denen Kettenendgruppen teilnehmen, die Gl. [I, 5] und [I, 6] die Umamidierungsreaktionen der Amidogruppen unter sich. Die Frage, ob an den Umamidierungsreaktionen der Endgruppen bevorzugt $\mathrm{NH_2}$-, oder COOH-Gruppen oder beide Endgruppenarten etwa gleichberechtigt teilnehmen, braucht im einzelnen nicht entschieden zu werden.

Wir sehen die Gl. [I, 1] und [I, 2] bei den nachfolgenden kinetischen Betrachtungen als die unabhängigen chemischen Primärreaktionen an; alle übrigen Reaktionen sind dann auf Grund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität als von [I, 1] und [I, 2] abhängige Reaktionen anzusehen. Die Reaktionskonstanten k_1, k_2, k_3 und k_4

sind voneinander unabhängig; die Reaktionskonstanten k_5, k_6, k'_5, k'_6 sowie k_7 und k'_7 sind an sich frei wählbar, jedoch müssen die Konstanten k_5 und k_6 sowie k'_5 und k'_6 den folgenden Bedingungen genügen:

$$\left.\begin{aligned} k_5 &= \alpha k_1 k_3 \\ k_6 &= \alpha k_2 k_4 \end{aligned}\right\} \quad [2a] \qquad \left.\begin{aligned} k'_5 &= \alpha' k_1 k_3 \\ k'_6 &= \alpha' k_2 k_4 \end{aligned}\right\} \quad [2b]$$

α und α' [kg^{-1} Mol Std] sind frei verfügbare Konstanten.

2. *Definitionen und Bezeichnungen*

Als Konzentrationsmaß wählen wir wie früher (siehe hierzu 4. Mitteilung) Mol/kg, als Zeitmaß die Stunde. Alle Betrachtungen beziehen sich auf die Reaktion in abgeschlossenen Systemen (Polymerisation im geschlossenen Gefäß).

Die nachfolgenden Definitionen gelten für Systeme, deren Gesamtmasse g [kg] so normiert sei, daß das betrachtete System 1 Molgewicht Caprolactam als Summe von freiem und gebundenem Lactam enthält. Dadurch gelten sämtliche Äquivalent- und Molzahlen als bezogen auf 1 Mol Gesamtlactam. Ist W_o die Gesamtmenge des in einem so normierten System vorhandenen Wassers in Molen (als Summe des freien und chemisch gebundenen Wassers), so gilt:

$$g = 0{,}11316 + 0{,}018016\ W_o \text{ [kg]} \qquad [3]$$

Zur Abkürzung der Schreibweise benutzen wir in den kinetischen Differentialgleichungen die Bezeichnungen:

$$k_i/g = c_i. \qquad [3a]$$

Bei der Aufstellung der kinetischen Differentialgleichungen benötigen wir die folgenden Definitionen und Beziehungen:

x = Bruchteil des Gesamtlactams, den man zu einem Zeitpunkt t der Reaktion als über Gl. [I, 1] umgesetzt ansehen kann (Lactamhydrolyse).

ξ = Bruchteil des Gesamtlactams, den man zu einem Zeitpunkt t der Reaktion als über Gl. [I, 3] umgesetzt ansehen kann (Lactamumamidierung mit Endgruppen).

η = Bruchteil des Gesamtlactams, den man zu einem Zeitpunkt t der Reaktion als über Gl. [1, 5] umgesetzt ansehen kann (Lactamumamidierung zwischen Amidogruppen).

$$\lambda = (x + \xi + \eta) \qquad [4]$$

= Bruchteil des Gesamtlactams, der im Zeitpunkt t umgesetzt ist (Meßgröße).

$(1 - \lambda)$ = Freies Lactam in Molen.

Denkt man sich den für den Zeitpunkt t gegebenen Lactamumsatzbruchteil x als Aminocapronsäure vorliegend und hat im Zeitpunkt t der Bruchteil y der entsprechenden Endgruppenzahl x unter Kondensation reagiert, so ist

$$q = xy \qquad [5]$$

= Anzahl der Kettenamidbindungen, die man im Zeitpunkt t als gebildet durch das Zusammenwirken der Gl. [I, 1] und [I, 2] ansehen kann.

$$\pi = (q + \xi + \eta) \qquad [6]$$

= Gesamtzahl der Kettenamidbindungen in Äquivalenten im Zeitpunkt t.

$\overline{P}$ = Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades der linearen Ketten (Meßgröße).

$$s = x(1 - y) = (x - q) = \lambda/P \qquad [7]$$

= Anzahl der freien Endgruppen einer Sorte in Äquivalenten = Anzahl der linearen Kettenmoleküle in Molen, als Kettenzahl bezeichnet (Meßgröße).

Zwischen π und s besteht die allgemeine Beziehung:

$$\pi = (\overline{P} - 1)\, s = (\lambda - s) = \lambda(1 - 1/\overline{P}), \qquad [8]$$

die π zu einer indirekt meßbaren Größe macht.

$$w = (W_o - s) \qquad [9]$$

= Molzahl des freien Wassers (Meßgröße).

$n_1, n_2, n_3, \ldots n_P$ = Anzahl der linearen Kettenmoleküle vom Polymerisationsgrad 1, 2, 3, ... P.

Mit zunehmender Annäherung an den Endgleichgewichtszustand geht die molekulare Verteilung der reagierenden Gemische asymptotisch in eine statistische Normalverteilung über (7b). In diesen Bereichen gilt mit ausreichender Näherung

$$n_1 = s/\overline{P}. \qquad [10]$$

3. *Die kinetischen Differentialgleichungen*

Auf Grund der chemischen Reaktionsgleichungen [I] ergibt sich in einer gewissen Nähe des Endgleichgewichtes mit den obigen Definitionen der folgende Satz von Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \dot{\lambda} = \dot{x} + \dot{\xi} + \dot{\eta} \\ &\text{b)} \quad \dot{\pi} = \dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta} \end{aligned} \qquad [11]$$

$$\begin{aligned} &1. \quad \dot{x} = c_1(1 - \lambda)\, w - k_2 n_1 \\ &2. \quad \dot{\xi} = c_5(1 - \lambda)\, s - k_6(s - n_1) \\ &3. \quad \dot{\eta} = c'_5(1 - \lambda)\, \pi - k'_6(\pi - s + n_1) \\ &4. \quad \dot{q} = c_3 s^2 - c_4 \pi w \end{aligned} \qquad [II]$$

Zur vollständigen Beschreibung des reagierenden Systems ist den Gleichungen [II] für jedes lineare Kettenmolekül eine weitere Differentialgleichung anzufügen; für die Umsatzgeschwindigkeiten der Molekülzahlen n_1, n_2 und n_3 gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad & \dot{n}_1 = \dot{x} - 2c_3 s n_1 + 2c_4(s - n_1)\, w \\ & - c_5(1 - \lambda)\, n_1 + k_6 n_2 + c_7[s(s - n_1) - \pi n_1] \\ 2. \quad & \dot{n}_2 = c_3 n_1^2 - c_4 n_2 w - 2c_3 s n_2 \\ & + 2c_4(s - n_1 - n_2)\, w + c_5(1 - \lambda)(n_1 - n_2) \\ & - k_6(n_2 - n_3) + c_7[s(s - n_1 - n_2) - \pi n_2] \\ & + c'_7\Big[2\sum_{i=3}^{\infty} n_i^2 + 4\sum_{i=3}^{\infty}\Big(n_i \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j\Big) \\ & - 2n_2 \sum_{i=3}^{\infty}(i - 3)\, n_i\Big] \\ 3. \quad & \dot{n}_3 = 2c_3 n_1 n_2 - 2c_4 n_3 w - 2c_3 s n_3 \\ & + 2c_4(s - n_1 - n_2 - n_3)\, w + c_5 n_2(1 - \lambda) \\ & - k_6 n_3 + c_5(1 - \lambda)(n_2 - n_3) - k_6(n_3 - n_4) \\ & + c_7 s(= + c_7[s(s..)][(s - n_1 - n_2 - n_3) - \pi n_3] \\ & + c'_7\Big[4n_2 \sum_{i=4}^{\infty} n_i + 4\Big(\sum_{i=4}^{\infty} n_i\Big)^2 \\ & - 4n_3^2 - 4n_3 \sum_{i=4}^{\infty}(i - 3)\, n_i\Big] \end{aligned} \qquad [III]$$

Beim Vorliegen einer Normalverteilung verschwinden die Beiträge zu den Einzelreaktionsgeschwindigkeiten $\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3 \ldots$, die von der Umamidierung der Kettenamidbindungen mit Endgruppen und von der Umamidierung der Kettenamidbindungen unter sich herrühren. Liegt also eine Normalverteilung nicht vor, was hauptsächlich für den Anfangsbereich der Reaktion gilt, so arbeiten die Umamidierungsreaktionen zwischen linearen Kettenmolekülen an der Änderung der einzelnen Kettenzahlen stets in der Richtung, die von der momentanen molekularen Verteilung zu der Normalverteilung gleicher Gesamtkettenzahl hinführt (6).

Die aus Gleichgewichtsbetrachtungen hergeleiteten Differentialgleichungen können zunächst nur in einer gewissen Nähe des Endgleichgewichtes zur Beschreibung der Reaktion als ausreichend angesehen werden. Durch die explizite Mitberücksichtigung der Umamidierungsreaktionen haben wir bereits Faktoren in die Theorie eingeführt, die im Endgleichgewicht selbst nicht in Erscheinung treten, jedoch den mit zunehmender Entfernung von der Gleichgewichtslage sich möglicherweise immer mehr ändernden Verhältnissen bereits zum Teil Rechnung tragen. Weitere derartige bisher noch nicht berücksichtigte Faktoren sind autokatalytische Reaktionen, deren Vorhandensein man auf Grund der experimentellen Befunde vermuten kann.

Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Differentialgleichungen sowie alle Schlüsse der reaktionskinetischen Analyse auf den Reaktionsmechanismus sind an die Voraussetzungen gebunden, daß die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe vom Polymerisationsgrad des reagierenden Moleküls unabhängig ist (7) (Prinzip der gleichen Reaktivität) und daß die Reaktivität der funktionellen Gruppen von der Natur des Reaktionsmediums nicht merkbar beeinflußt wird. Während das Prinzip von der gleichen Reaktivität als hinreichend erfüllt angesehen werden kann (7b), dürfte die zweite Voraussetzung nur in gewissen Bereichen der Reaktion als ausreichend gültig betrachtet werden können; hierauf haben schon die früheren Untersuchungen über das Endgleichgewicht hingedeutet (1).

B. Kinetische Analyse der experimentellen Daten

Das Ziel der nunmehr auszuführenden reaktionskinetischen Analyse ist es, auf Grund der in der 5. Mitteilung wiedergegebenen experimentellen Daten zunächst die Leistungsfähigkeit der hergeleiteten reaktionskinetischen Differentialgleichungen zu prüfen und gegebenenfalls noch nicht berücksichtigte Einzelreaktionen und Einflüsse auf die Gesamtreaktion herauszuarbeiten. Hierzu genügt die Betrachtung der Differentialgleichungen [11] und [II].

Bei der Caprolactampolymerisation werden in geringen Mengen (1—2 %, vgl. 4. Mitteilung) Ringoligomere des Caprolactams gebildet. Das Auftreten der Ringoligomeren ist bei den Differentialgleichungen bisher nicht mitberücksichtigt worden. Der Einfluß der Ringoligomeren auf den kinetischen Ablauf der Polymerisation dürfte (vielleicht abgesehen von sehr kurzen Reaktionszeiten) verschwindend klein sein. Wir lassen daher die Umsatzgeschwindigkeiten der Ringoligomeren in unseren Differentialgleichungen unberücksichtigt und tragen nur der Existenz der Ringoligomeren als solcher Rechnung. Bezeichnen wir daher jetzt den gesamten Lactamumsatz zu linearen Ketten und zu Ringoligomeren (vgl. 5. Mitteilung) mit λ_1, den Umsatz zu linearen Ketten wieder mit λ, so erhalten die Differentialgleichungen [II] die folgende nunmehr zur Prüfung der experimentellen Daten geeignete Form:

$$\begin{array}{ll} 1. & \dot{x} = c_1 (1 - \lambda_1)\, w - k_2 n_1 \\ 2. & \dot{\xi} = c_5 (1 - \lambda_1)\, s - k_6 (s - n_1) \\ 3. & \dot{\eta} = c_5' (1 - \lambda_1)\, \pi - k_6' (\pi - s + n_1) \\ 4. & q = c_3 s^2 - c_4 \pi w \end{array} \qquad \text{[IV]}$$

In den Differentialgleichungen [11] und [IV] sind λ, λ_1, s, π, w, $\dot{\lambda}$ und $\dot{\pi}$ meßbare bzw. aus den Messungen zugängliche Größen. Bei fortgeschrittener Reaktion kann auch n_1 unter Zugrundelegung einer Normalverteilung nach [10] hinreichend genau berechnet werden (7b).

Lassen sich bei Gültigkeit der Gl. [11] die Differentialgleichungen [IV] mit Hilfe der experimentellen Daten für alle Wassergehalte und für Aminocapronsäure jeweils durch eine einzige Gerade darstellen, so ist damit der chemische Mechanismus [I] bestätigt. Wird eine solche lineare Darstellung erst nach Einbeziehung gewisser neuer Reaktionen in die Gleichungen [IV] möglich, so bildet die lineare Darstellung einen Beweis für die Richtigkeit der vorgenommenen Erweiterungen. Durch die linearen Darstellungen sind dann zugleich die Reaktionskonstanten gegeben.

Einer derartigen Auswertung stellt sich die Schwierigkeit entgegen, daß die Einzeldifferentialquotienten $\dot{x}$, $\dot{\xi}$, $\dot{\eta}$ und $\dot{q}$ nicht aus unseren experimentellen Daten direkt ermittelt werden können. Für nicht zu kleine Polymerisationsgrade (etwa $\bar{P} \geqq 20$) läßt sich indessen wegen $\pi = \lambda\,(1 - 1/P)$ innerhalb der für $\dot{\lambda}$ erreichbaren experimentellen Genauigkeit

$$\dot{x} = \dot{q} \qquad [12]$$

setzen (8). Eliminiert man noch c_1 und c_3 mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten, so erhält man aus [IV, 1] und [IV, 4] mit [12]

$$\frac{K_1}{g} k_2 (1 - \lambda_1) w - k_2 n_1 = K_2 c_4 s^2 - c_4 \pi w. \qquad [13]$$

Wegen $s = (x - q)$ [Gl. 7] bedeutet die zu [Gl. 13] führende Näherung $\dot{x} = \dot{q}$ in anderer Ausdrucksweise, daß wir in dem betrachteten Bereich die Kettenzahl s als quasi-stationäre Größe ansehen. Für die Stelle des Kettenzahlmaximums sollten die Gl. [12] und [13] wegen $\dot{s} = 0$ streng gelten.

Gl. [13] sollte sich für gleichgewichtsnahe Bereiche der Reaktion mittels der experimentellen Daten linear darstellen lassen:

$$\frac{n_1}{(1 - \lambda_1) w} = \frac{K_1}{g} - \frac{c_4}{k_2}\left[\frac{K_2 s^2 - \pi\, w}{(1 - \lambda_1) w}\right], \qquad [14]$$

wobei in diesen Bereichen genügend genau $n_1 = s/\bar{P}$ gesetzt werden kann.

Obgleich für glatte durch die gemessenen Werte von λ und $\bar{P}$ gezogene Kurven innerhalb der Fehlerbreite der Meßwerte etwas verschiedene Lagen möglich sind, liefert [14] jeweils befriedigende lineare Darstellungen. Dabei zeigt sich, daß die Geraden für 0,01 Mol Wasser und 0,01 Mol Aminocapronsäure praktisch zusammenfallen, während die Geraden für 0,01, 0,02, 0,04 und 0,08 Mol Wasser unter sich verschiedene Steigungen besitzen. Die Steigungen der Geraden stehen dabei annähernd im Verhältnis der Gleichgewichtskettenzahlen der einzelnen Wassergehalte, und zwar so, daß die einzelnen Geraden durch Multiplikation ihrer Steigungen mit den zugehörigen Kettenzahlen hinreichend genau in eine einzige Gerade zusammenfallen (9).

Die weitere kinetische Analyse führen wir nun unter der Voraussetzung durch, daß die soeben ermittelten Befunde als streng gültig angesehen werden können. Auf Grund von [14] lautet dann die Gleichung der allen Wassergehalten gemeinsamen Geraden:

$$\frac{n_1}{(1 - \lambda_1) w} = \frac{K_1}{g} - \frac{\mu\, c_4}{g\, k_2}\left[\frac{(K_2 s^2 - \pi w)\, s}{(1 - \lambda_1) w}\right] \qquad [15]$$

Gl. [15] bringt zum Ausdruck, daß die Reaktion [IV, 4] als durch Endgruppen katalysiert anzusehen ist, nicht dagegen die Reaktion [IV, 1]; der in Gl. [15] auftretende Faktor μ/g bedeutet eine dieser Katalyse entsprechende Reaktionskonstante. Es zeigt sich nun, daß die glatten Funktionen $\lambda\,(t)$ und $\bar{P}\,(t)$ in Gleichgewichtsnähe ohne weiteres für sämtliche Wassergehalte und für die Aminocapronsäure innerhalb der Fehlergrenzen von λ und $\bar{P}$ so gelegt werden können, daß sie der Gl. [15] genügen. Die in der 5. Mitteilung wiedergegebenen glatten Funktionen sind in der Nähe des Gleichgewichtes bereits in dieser Weise der Gl. [15] angepaßt worden. In Abb. 1 ist die Anpassung nach Gl. [15] dargestellt.

In Abb. 1 (und in die nachfolgenden Abbildungen 2 bis 8) sind für die einzelnen Wassergehalte und für Aminocapronsäure jeweils die für gewisse Zeitpunkte berechneten Werte eingetragen. Die eingetragenen berechneten Werte gelten für folgende Zeitpunkte: 100, 120, 140, 160, 180 Std. für 0,01 Mol Wasser und für 0,01 Mol Aminocapronsäure; 50, 60, 70, 80 Std. für 0,02 Mol Wasser; 30, 35, 40, 45 Std. für 0,04 Mol Wasser, 17,5, 20, 22,5, 25, 30 Std. für 0,08 Mol Wasser; die niedrigste Stundenzahl ist jeweils auf den Abbildungen angegeben.

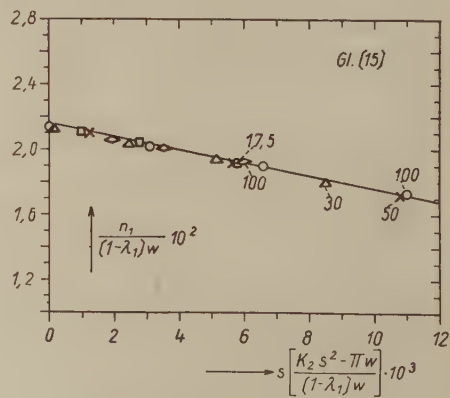


Abb. 1. Anpassung der experimentellen glatten Funktionen λ und $\bar{P}$ in Gleichgewichtsnähe an Gl. [15]. ○ = 0,01 Mol Wasser, ◇ = 0,01 Mol AC, + = 0,02 Mol Wasser, △ = 0,04 Mol Wasser, □ = 0,08 Mol Wasser als berechnete Einzelwerte für bestimmte Zeitpunkte

Abb. 1 bildet zusammen mit den Abbild. 1a—d und 2a—d der 5. Mitteilung, in denen die glatten Funktionen zusammen mit den Meßpunkten aufgetragen sind, eine erste Bestätigung für das gewählte Vorgehen. Die Anpassung ist ausgeführt worden für

0,01 Mol	Wasser von	100	bis	200	Stunden
0,01 „	Aminocapronsäure von	100	„	200	„
0,02 „	Wasser von	50	„	90	„
0,04 „	„ „	30	„	50	„
0,08 „	„ „	17,5	„	30	„

Die graphische Darstellung (1) ergibt $\mu c_4/g k_2 = 0{,}400$.

Zur Ermittelung der Einzelreaktionskonstanten stehen wir nun vor der Aufgabe, Werte für die Differentialquotienten $\dot{x}$, $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ zu gewinnen, wobei auf Grund der linearen Darstellung [15] die durch Gl. [IV, 1] beschriebene Lactamhydrolyse eine nicht katalysierte Reaktion sein muß. Ein gangbarer Weg eröffnet sich, wenn man in den Gl. [IV] probeweise $\dot{x}$, $\dot{\xi}$, $\dot{\eta}$ und $\dot{q}$ durch $\dot{\lambda}$ ersetzt und die so entstehenden Gleichungen linear darstellt. Da wir hierbei wieder nur gleichgewichtsnahe Bereiche ($P \geqq 100$) betrachten, kann zur Vereinfachung von der Näherung $\pi \approx \lambda$ Gebrauch gemacht werden, und man erhält unter Berücksichtigung von $n_1 \ll s \ll \pi$:

$$\begin{aligned}
&1.\ \frac{n_1}{(1-\lambda_1)\,w} = \frac{K_1}{g} - \frac{1}{k_2}\cdot\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,w} && \text{(für } \dot{x}\text{)}\\
&2.\ \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{1}{k_6}\cdot\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,s} && \text{(für } \dot{\xi}\text{)}\\
&3.\ \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{1}{k_6'}\cdot\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,\pi} && \text{(für } \dot{\eta}\text{)}\\
&4.\ \frac{\pi w}{s^2} = K_2 - \frac{g}{\mu c_4}\cdot\frac{\dot{\lambda}}{s^3} && \text{(für } \dot{q}\text{)}
\end{aligned} \qquad [V]$$

Die lineare Darstellung der Gl. [V] ist in den Abb. 2—5 wiedergegeben. Das Ergebnis ist, daß sich alle Gleichungen [V] in Gleichgewichtsnähe linear darstellen lassen und daß die Werte für 0,01 Mol Wasser und 0,01 Mol Aminocapronsäure wieder nahezu derselben Geraden genügen, während die Werte für 0,02, 0,04 und 0,08 Mol Wasser auf verschiedenen Geraden liegen. Vergleicht man die Steigungen der den Größen $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ zugeordneten Geraden (Gl. [V, 2] und [V, 3]) mit den Steigungen der den Gl. [V, 1] und [V, 4] entsprechenden Geraden für die verschiedenen Wassermengen unter sich, so erkennt man, daß die den Lactamumsatzgeschwindigkeiten $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ entsprechenden Reaktionen wieder durch Endgruppen katalysierte Reaktionen sein müssen (11). Berücksichtigen wir daher jetzt auch bei den Gl. [V, 2] und [V, 3] eine Endgruppenkatalyse, so erhalten wir mit der naheliegenden Annahme, daß der Katalysen-Proportionalitätsfaktor μ/g denselben Wert wie in [V, 4] besitzt:

$$\begin{aligned}
&\text{a)}\ \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{g}{\mu k_6}\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,s^2} && \text{(für } \dot{\xi}\text{)}\\
&\text{b)}\ \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{g}{\mu k_6'}\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,\pi\, s} && \text{(für } \dot{\eta}\text{)}
\end{aligned} \qquad [16]$$

Die lineare Darstellung der Gl. [16] ist in den Abb. 6 und 7 wiedergegeben. Durch die Berücksichtigung der Endgruppenkatalyse fallen bei $\dot{\xi}$ die Geraden für die einzelnen Wassergehalte praktisch zusammen (Abbildung 6); bei $\dot{\eta}$ rücken die Geraden für die einzelnen Wassergehalte erheblich näher zusammen, ohne jedoch in eine gemeinsame Gerade überzugehen (Abb. 7). Dies ist wieder nur für 0,01 Mol Wasser und 0,01 Mol Aminocapronsäure der Fall. Bemerkenswert ist, daß bei den Geraden der Gl. [V, 1] und [V, 4] die Gerade für 0,01 Mol Wasser die kleinste Steigung, bei den Geraden der Gl. [16b] dagegen die größte Steigung besitzt, daß die Geraden also eine umgekehrte Reihenfolge haben.

Unter Berücksichtigung der Endgruppenkatalysen erhalten die Differentialgleichungen [IV] jetzt die Form:

$$\begin{aligned}
&1.\ \dot{x} = c_1\,(1-\lambda_1)\,w - k_2 n_1\\
&2.\ \dot{\xi} = \frac{\mu}{g}\,c_5\,(1-\lambda_1)s^2 - \frac{\mu}{g}\,k_6\,(s-n_1)\,s\\
&3.\ \dot{\eta} = \frac{\mu}{g}\,c_5'\,(1-\lambda_1)\,\pi s - \frac{\mu}{g}\,k_6'\,(\pi - s + n_1)\,s\\
&4.\ \dot{q} = \frac{\mu}{g}\,c_3\,s^3 - \frac{\mu}{g}\,c_4\,\pi\,ws
\end{aligned} \qquad [VI]$$

Der Befund, daß sich die Differentialgleichungen [VI] auch dann linear darstellen lassen, wenn man $\dot{x}$, $\dot{\xi}$, $\dot{\eta}$ und $\dot{q}$ durch $\dot{\lambda}$ ersetzt, besagt, daß die Funktionen $\dot{x}$, $\dot{\xi}$, $\dot{\eta}$ und $\dot{q}$ der Lactamumsatzgeschwindigkeit $\dot{\lambda}$ mindestens in den betrachteten gleichgewichtsnahen Bereichen proportional gesetzt werden können. Die verschiedenen Lagen der Geraden für verschiedene Wassergehalte bedeuten dann, daß jedem Wassergehalt ein anderer Proportionalitäts-

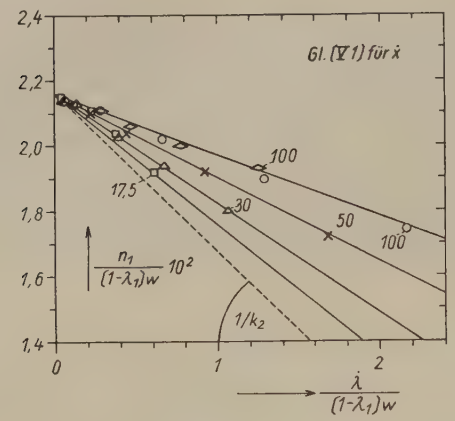


Abb. 2. Lineare Darstellung von Gl. [V, 1], nicht katalysiert; Ersatz von $\dot{x}$ durch $\dot{\lambda}$. ——— = gemeinsame Gerade bei Berücksichtigung des Faktors $(1-\beta)$ nach Gl. [VII, 1]. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

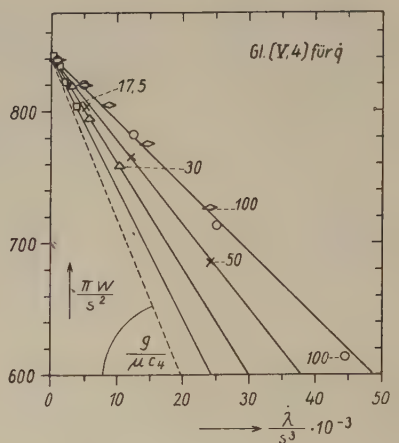


Abb. 5. Lineare Darstellung von Gl. [V, 4], katalysiert; Ersatz von $\dot{q}$ durch $\dot{\lambda}$. ——— = gemeinsame Gerade bei Berücksichtigung des Faktors $(1-\beta)$ nach Gl. [VII, 4]. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

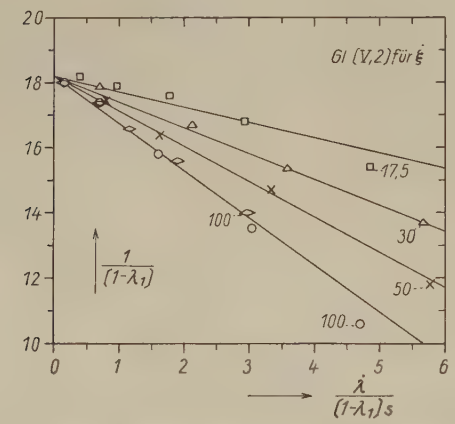


Abb. 3. Lineare Darstellung von Gl. [V, 2], nicht katalysiert; Ersatz von $\dot{\xi}$ durch $\dot{\lambda}$. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

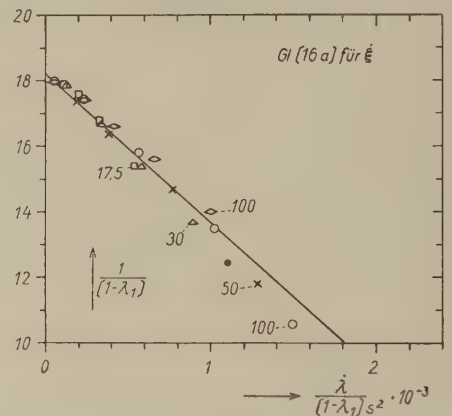


Abb. 6. Lineare Darstellung von Gl. [16a], katalysiert; Ersatz von $\dot{\xi}$ durch $\dot{\lambda}$. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

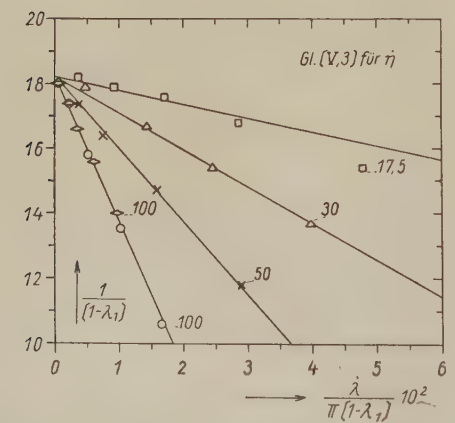


Abb. 4. Lineare Darstellung von Gl. [V, 3], nicht katalysiert; Ersatz von $\dot{\eta}$ durch $\dot{\lambda}$. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

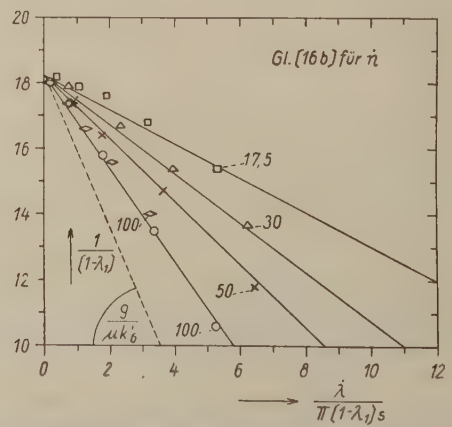


Abb. 7. Lineare Darstellung von Gl. [16b], katalysiert; Ersatz von $\dot{\eta}$ durch $\dot{\lambda}$. ——— = gemeinsame Gerade bei Berücksichtigung des Faktors β_2 nach Gl. [VII, 3]. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

faktor entspricht, d. h., daß die prozentuale Aufteilung des Lactamumsatzes auf die einzelnen Verbrauchsreaktionen bei verschiedenen Wassergehalten verschieden ist. Wir versuchen daher jetzt den Ansatz:

$$\begin{aligned} &1.\quad \dot{\xi} = \beta_1 \dot{\lambda} \\ &2.\quad \dot{\eta} = \beta_2 \dot{\lambda} \qquad [17] \\ &3.\quad \dot{x} = (1-\beta)\,\dot{\lambda} \\ &\qquad \beta = \beta_1 + \beta_2, \qquad [18] \end{aligned}$$

wobei β_1 und β_2 die den Funktionen $\dot{\xi}$ und η zugehörigen Proportionalitätsfaktoren bedeuten. Setzen wir [17] in [VI] ein und bringen wir die entstehenden Gleichungen in die zur linearen Darstellung geeignete Form, so erhalten wir (wieder für $\pi \approx \lambda$):

$$\begin{aligned} &1.\quad \frac{n_1}{(1-\lambda_1)\,w} = \frac{K_1}{g} - \frac{(1-\beta)}{k_2}\,\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,w} \qquad (\text{für } \dot{x}) \\ &2.\quad \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{g\,\beta_1}{\mu k_6}\,\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\,s^2} \qquad (\text{für } \dot{\xi}) \qquad [\text{VII}] \\ &3.\quad \frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{g\,\beta_2}{\mu k_6'}\,\frac{\dot{\lambda}}{(1-\lambda_1)\pi s} \qquad (\text{für } \dot{\eta}) \\ &4.\quad \frac{\pi w}{s^2} = K_2 - \frac{g\,(1-\beta)}{\mu c_4}\,\frac{\dot{\lambda}}{s^3} \qquad (\text{für } \dot{q}) \end{aligned}$$

Die Gl. [VII, 2] und [VII, 3] erlauben eine Abschätzung des Verhältnisses β_1/β_2; es ergibt sich

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{k_6}{k_6'}\,\frac{s}{\pi} = \frac{k_6}{k_6'}\,\frac{1}{(P-1)} \qquad [19]$$

Können wir in dem betrachteten gleichgewichtsnahen Bereich ($\bar{P} \geqq 100$) mit einem Verhältnis $(k_6/k_6') = 10$ auskommen, so ist β_1 um eine Größenordnung kleiner als β_2, und wir können in den Gl. [VII] mit ausreichender Näherung β_1 gegenüber β_2 vernachlässigen. Zur Abschätzung von β_2 ist es zweckmäßig, den mit einer größeren Unsicherheit (etwa ± 10 %) behafteten Differentialquotienten $\dot{\lambda}$ aus [VII, 3] und [VII, 4] zu eliminieren. Die so gebildete Gleichung

$$\frac{1}{(1-\lambda_1)} = \frac{K_1 K_2}{g} - \frac{c_4}{k_6'}\left(\frac{\beta_2}{1-\beta_2}\right)\left[\frac{K_2 s^2 - \pi w}{\pi\,(1-\lambda_1)}\right] \qquad [20]$$

kann nun linear aufgetragen (vgl. Abb. 8) und β_2 so gewählt werden, daß die Geraden der einzelnen Wassergehalte möglichst gut zusammenfallen. Das ist der Fall, wenn für 0,01 Mol Wasser und 0,01 Mol Aminocapronsäure $\beta_2 = 0{,}6$ gesetzt wird; für 0,02 Mol Wasser ergibt sich dann $\beta_2 = 0{,}447$, für 0,04 Mol Wasser $\beta_2 = 0{,}319$ und für 0,08 Mol Wasser $\beta_2 = 0{,}227$. Aus der Steigung der Geraden für $W_0 = 0{,}01$ folgt $c_4/k_6' = 1{,}88 \cdot 10^2$. Berücksichtigen wir jetzt

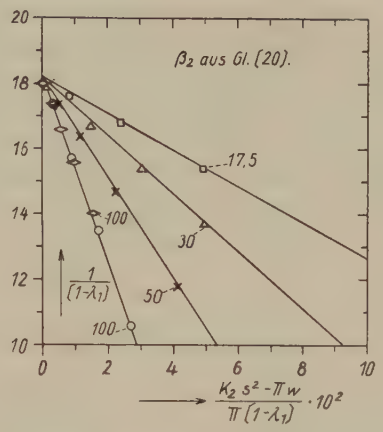


Abb. 8. Lineare Darstellung von Gl. [20] zur Ermittelung von β_2. Berechnete Punkte entsprechend Abb. 1

die Faktoren β_2 und $(1-\beta_2)$ entsprechend den Gl. [VII, 1], [VII, 3] und [VII, 4] bei den linearen Darstellungen der Gl. [V, 1], [16b] und [V, 4], so fallen jeweils die verschiedenen Geraden der einzelnen Wassergehalte praktisch in eine einzige Gerade zusammen (gestrichelte Gerade in den Abb. 2, 5 und 7). Aus der Steigung dieser Geraden ergeben sich die folgenden Werte der Konstanten:

$$\begin{aligned} c_1 &= 4{,}453 && [\text{Mol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}] \\ k_2 &= 206 && [\text{Std}^{-1}] \\ \frac{\mu}{g}\,c_5' &= 7{,}954 && [\text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}] \\ \frac{\mu}{g}\,k_6' &= 0{,}438 && [\text{Mol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}] \\ \frac{\mu}{g}\,c_3 &= 6{,}922 \cdot 10^4 && [\text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}] \\ \frac{\mu}{g}\,c_4 &= 0{,}824 \cdot 10^2 && [\text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}] \end{aligned}$$

Wegen $k_6'/c_4 = \alpha' g k_2$ erhält man für α' den Wert $2{,}278 \cdot 10^{-4}$. Da die Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Wassergehalte (vgl. 4. Mitteilung) nur geringfügig sind, wurden zur Berechnung von c_1, $\frac{\mu}{g}\,c'_5$ und $\frac{\mu}{g}\,c_3$ gemeinsam die folgenden Werte verwendet:

$$K_1 = 2{,}45 \cdot 10^{-3}\ [\text{kg Mol}^{-1}],$$
$$K_2 = 840,\ K_1 K_2 = 2{,}058\ [\text{kg Mol}^{-1}].$$

Entsprechend wurde für die Werte von g, die innerhalb der für die Reaktionskonstanten erreichbaren Genauigkeit ebenfalls als konstant angesehen werden können, für alle Wassergehalte der Wert $g = 0{,}11334$ [kg] eingesetzt. Damit gelten die Werte $K_1/g = 2{,}162 \cdot 10^{-2}$ [Mol^{-1}] und $K_1 K_2/g = 18{,}16$ [Mol^{-1}].

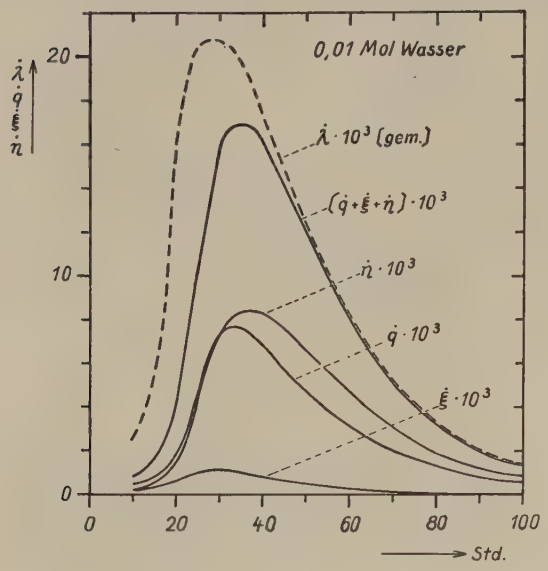


Abb. 9a

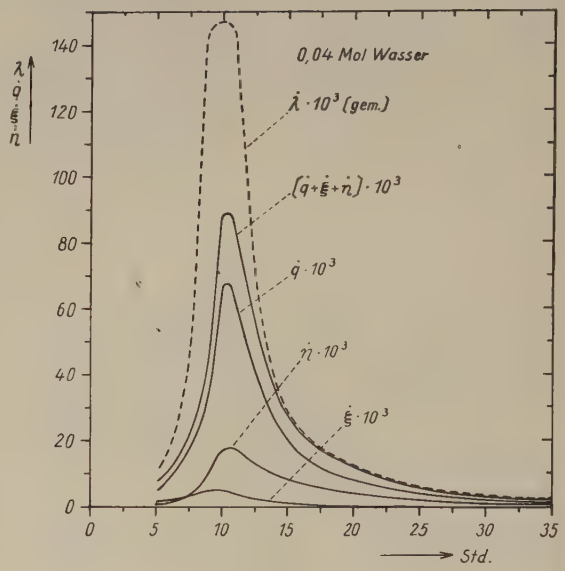


Abb. 9c

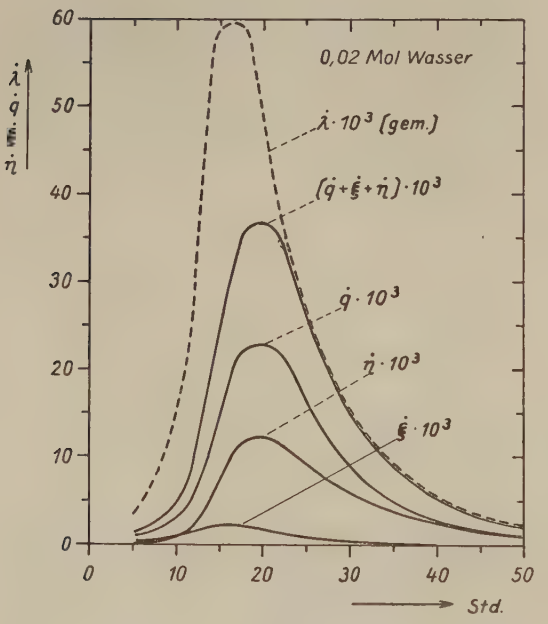


Abb. 9b

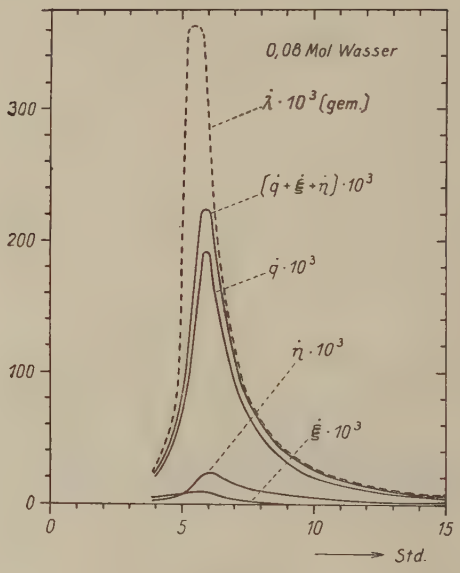


Abb. 9d

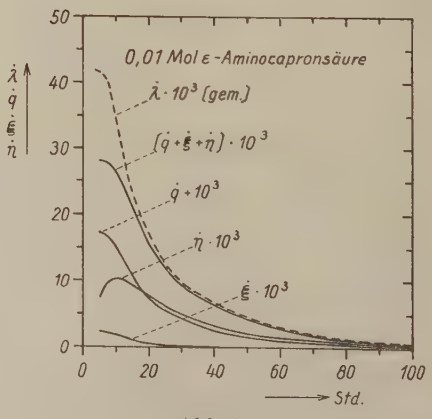


Abb. 9e

Abb. 9a—e. Verlauf der berechneten Funktionen $\dot{q}$, $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$; Vergleich des gemessenen $\dot{\lambda}$-Verlaufes mit dem Verlauf der berechneten Summe $(\dot{q}+\dot{\xi}+\dot{\eta})$ für verschiedene Wassermengen und für 0,01 Mol AC

Für die Auswahl der Konstanten $\frac{\mu}{g}c_5$ und $\frac{\mu}{g}k_6$ ergeben unsere Untersuchungen außer der Bedingung [2a] und der Abschätzung $k_6/k'_6 \leqq 10$ keine weiteren Anhaltspunkte. Da sich die Annahme $k_6/k'_6 = 10$ bei der Integration der Differentialgleichungen (vgl. eine spätere Mitteilung)

und bei den folgenden Berechnungen bewährt, so setzen wir:

$$\frac{\mu}{g} c_5 = 79{,}54 \qquad [\text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}]$$

$$\frac{\mu}{g} k_6 = 4{,}38 \qquad [\text{Mol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}]$$

Mit den nunmehr bekannten Reaktionskonstanten können jetzt die Differentialquotienten $\dot{x}$, $\dot{q}$, $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ mit den experimentellen Daten aus den Gl. [VI] über den gesamten Reaktionsverlauf berechnet werden. Der Vergleich des experimentell zugänglichen Wertes $\dot{\lambda}$ mit der berechneten Summe $(\dot{x} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$ ergibt dann nach Gl. [11a] eine Aussage über den Gültig-

Tabelle 1

Gemessene und berechnete Werte zur ε-Caprolactampolymerisation in Gegenwart von Wasser und von ε-Aminocapronsäure

Std.	gem. λ	gem. $\overline{P}$	gem. $s \cdot 10^3$	ber. $\dot{x} \cdot 10^3$	ber. $\dot{q} \cdot 10^3$	ber. $\dot{\xi} \cdot 10^3$	ber. $\dot{\eta} \cdot 10^3$	ber. $(\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta}) \cdot 10^3$ entspricht: $\dot{\lambda} = (\dot{x} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$	gem. $\dot{\lambda} \cdot 10^3$	$(\dot{\lambda} - \dot{\xi} - \dot{\eta}) \cdot 10^3$ entspricht: $\dot{x} \approx \dot{q}$	$(1 - \beta_2)\dot{\lambda} \cdot 10^3$ entspricht: $\dot{x} \approx \dot{q}$	$(\dot{\lambda} - \dot{q} - \dot{\xi}) \cdot 10^3$ entspricht: $\dot{\eta} = (\dot{\lambda} - \dot{x} - \dot{\xi})$	$\beta_2 \dot{\lambda} \cdot 10^3$ entspricht: $\dot{\eta}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
						1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser ($\beta_2 = 0{,}600$)							
10	1,40	8,0	1,75	—	0,357	0,228	0,160	0,745	2,51	2,12	1,00	1,93	1,51
15	3,23	14,3	2,26	0,75	0,756	0,372	0,494	1,62	5,82	4,95	2,33	4,69	3,49
20	8,40	26,3	3,19	2,77	2,10	0,696	1,76	4,56	16,1	13,7	6,44	13,3	9,66
25	18,37	43,3	4,25	0,58	4,95	1,27	4,61	10,8	20,4	14,5	8,16	14,2	12,2
30	30,21	62,2	4,86	—	7,33	1,20	7,33	15,9	20,8	12,3	8,32	12,3	12,5
35	40 41	81,5	4,96	0,68	7,62	1,04	8,40	17,1	19,8	10,4	7,92	11,1	11,9
40	48,55	100	4,85	1,59	6,91	0,843	8,35	16,1	17,3	8,11	6,92	9,55	10,4
60	72,49	180	4,03	2,32	3,10	0,267	4,76	8,13	8,20	3,17	3,28	4,83	4,92
80	84,55	245	3,45	1,12	1,27	0,079	1,92	3,27	3,22	1,22	1,29	1,87	1,93
100	88,88	282	3,15	0,560	0,589	0,031	0,869	1,49	1,39	0,490	0,556	0,770	0,834
120	90,84	304	2,99	0,283	0,286	0,014	0,412	0,712	0,67	0,244	0,269	0,370	0,403
140	91,92	318	2,89	0,121	0,119	0,005	0,171	0,295	0,30	0,124	0,118	0,176	0,178
160	92,45	326	2,84	0,042	0,041	0,002	0,056	0,099	0,12	0,062	0,046	0,077	0,070
180	92,70	329	2,82	—	0,010	0,0001	0,002	0,012	0,02	0,018	0,010	0,010	0,014
						2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser ($\beta_2 = 0{,}447$)							
5	0,77	3,5	2,20	—	0,719	0,367	0,092	1,18	3,02	2,56	1,67	1,93	1,35
10	4,20	12,0	3,50	10,1	2,78	0,883	0,971	4,63	15,4	13,6	8,52	11,7	6,88
15	22,94	36,8	6,23	12,1	15,2	2,20	7,87	25,3	58,8	48,7	32,5	41,4	26,3
20	51,68	71,0	7,28	5,54	22,8	1,74	12,3	36,8	47,9	33,9	26,1	23,4	21,1
25	67,87	101	6,72	4,51	16,1	0,911	9,11	26,1	26,7	16,7	14,8	9,69	11,9
30	76,91	132	5,83	4,52	8,52	0,436	5,71	14,7	14,7	8,55	8,13	5,74	6,57
40	85,74	176	4,87	2,80	2,81	0,134	2,35	5,29	5,30	2,82	2,93	2,36	2,37
50	89,76	199	4,51	1,20	1,20	0,049	0,968	2,22	2,21	1,19	1,22	0,961	0,988
60	91,43	211	4,33	0,528	0,524	0,020	0,412	0,956	0,98	0,548	0,542	0,436	0,438
70	92,12	217	4,25	0,246	0,246	0,009	0,192	0,447	0,42	0,219	0,232	0,165	0,188
80	92,45	220	4,21	0,108	0,114	0,004	0,085	0,203	0,19	0,101	0,105	0,072	0,085
						3. 1 Mol Caprolactam + 0,04 Mol Wasser ($\beta_2 = 0{,}319$)							
5	1,79	4,4	4,07	—	4,50	1,24	0,420	6,16	9,96	8,30	6,78	4,22	3,18
7,5	7,42	12,2	6,08	38,8	16,1	2,60	2,91	21,6	45,8	40,3	31,2	27,1	14,6
10	38,06	37,0	10,29	23,6	66,3	4,71	16,9	87,9	147	125	100	76,0	46,9
12,5	66,99	71,5	9,37	16,3	41,3	1,83	12,9	56,0	71,2	56,5	48,5	28,1	22,7
15	77,11	97,3	7,92	13,8	18,4	0,795	7,66	26,9	26,7	18,3	18,2	7,51	8,52
20	85,35	122	7,02	7,18	7,78	0,295	3,56	11,6	11,4	7,55	7,76	3,33	3,64
25	89,17	136	6,58	3,53	3,69	0,125	1,68	5,50	5,40	3,60	3,68	1,59	1,72
30	90,94	143	6,35	1,80	1,83	0,059	0,836	2,73	2,63	1,73	1,79	0,741	0,839
35	91,71	147	6,25	1,01	1,05	0,032	0,467	1,55	1,46	0,961	0,994	0,378	0,466
40	92,21	149	6,17	0,530	0,518	0,016	0,238	0,772	0,79	0,536	0,0538	0,256	0,252
45	92,61	151	6,12	0,125	0,135	0,004	0,059	0,198	0,24	0,177	0,163	0,101	0,077
50	92,70	152	6,10	0,023	0,031	0,0009	0,014	0,046	0,04	0,025	0,027	0,008	0,013

(Fortsetzung von Tabelle 1)

Std.	gem. λ	gem. $\bar{P}$	gem. $s \cdot 10^3$	ber. $\dot{x} \cdot 10^3$	ber. $\dot{q} \cdot 10^3$	ber. $\dot{\xi} \cdot 10^3$	ber. $\dot{\eta} \cdot 10^3$	ber. $(\dot{q}+\dot{\xi}+\dot{\eta}) \cdot 10^3$	gem. $\dot{\lambda} \cdot 10^3$	$(\dot{\lambda}-\dot{\xi}-\dot{\eta}) \cdot 10^3$	$(1-\beta_2)\dot{\lambda} \cdot 10^3$	$(\dot{\lambda}-\dot{q}-\dot{\xi}) \cdot 10^3$	$\beta_2 \dot{\lambda} \cdot 10^3$
entspricht:								$\dot{\lambda} = (\dot{x}+\dot{\xi}+\dot{\eta})^*$		$\dot{x} \approx \dot{q}$	$\dot{x} \approx \dot{q}$	$\dot{\eta} = (\dot{\lambda}-\dot{x}-\dot{\xi})$	$\dot{\eta}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser ($\beta_2 = 0{,}227$)													
4	3,69	5,5	6,72	61,7	19,8	3,28	1,48	24,6	26,6	21,8	20,6	3,52	6,04
5	12,11	12,0	10,1	97,6	65,6	6,66	7,32	79,6	190	176	147	118	43,1
6	45,24	30,5	14,8	55,0	191	8,41	24,8	224	299	266	231	99,6	67,9
6,5	61,43	45,2	13,6	47,7	129	4,66	20,6	154	170	145	131	36,3	38,6
7,5	77,04	64,5	11,9	26,7	67,1	1,81	11,5	80,4	80,0	66,7	61,8	11,1	18,2
10	85,52	86,0	9,94	16,0	19,5	0,579	4,92	25,0	24,8	19,3	19,2	4,72	5,63
12,5	89,23	94,7	9,42	7,79	9,48	0,251	2,35	12,1	11,7	9,10	9,04	1,97	2,66
15	91,00	100	9,10	3,89	4,27	0,116	1,14	5,53	5,56	4,31	4,30	1,17	1,26
20	92,21	103	8,92	1,11	1,44	0,033	0,335	1,81	1,56	1,19	1,21	0,087	0,354
25	92,59	105	8,85	0,25	0,389	0,008	0,081	0,478	0,47	0,381	0,363	0,073	0,107
30	92,67	105	8,83	0,08	0,150	0,003	0,029	0,182	0,18	0,148	0,139	0,027	0,041
5. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure ($\beta_2 = 0{,}600$)													
5	20,80	32,8	6,34	—	17,2	2,35	7,70	27,3	41,6	31,5	16,6	22,0	25,0
10	40,02	65,0	6,16	—	15,4	1,62	10,4	27,4	34,1	22,1	13,6	17,1	20,5
15	52,97	96,0	5,52	—	10,6	0,983	9,33	20,9	22,6	12,3	9,04	11,0	13,6
20	62,29	125	4,98	—	7,28	0,612	7,59	15,5	16,3	8,10	6,52	8,41	9,78
25	68,87	150	4,59	0,874	5,29	0,408	6,08	11,8	12,5	6,01	5,00	6,80	7,50
30	73,77	172	4,29	1,18	3,98	0,283	4,87	9,13	9,50	4,35	3,80	5,24	5,70
35	77,30	190	4,07	1,19	3,14	0,207	3,92	7,27	7,35	3,22	2,94	4,00	4,41
40	80,05	207	3,87	1,17	2,46	0,154	3,17	5,78	5,78	2,46	2,31	3,17	3,47
60	86,52	258	3,35	0,816	1,02	0,056	1,45	2,53	2,55	1,04	1,02	1,47	1,53
80	89,66	290	3,09	0,442	0,470	0,024	0,684	1,18	1,18	0,472	0,472	0,686	0,708
100	91,11	307	2,97	0,240	0,251	0,011	0,352	0,614	0,628	0,265	0,251	0,366	0,377
120	91,79	317	2,90	0,142	0,135	0,005	0,198	0,338	0,351	0,148	0,140	0,211	0,211
140	92,18	322	2,86	0,088	0,073	0,004	0,113	0,190	0,199	0,082	0,080	0,122	0,119
160	92,45	326	2,84	0,042	0,041	0,002	0,056	0,099	0,116	0,058	0,046	0,073	0,070
180	92,70	329	2,82	—	0,010	0,0001	0,002	0,013	0,024	0,022	0,010	0,014	0,014

keitsbereich der Theorie. Ferner läßt sich die Forderung $\dot{x} = \dot{q}$ der Gl. [12] überprüfen, die für $P \geqq 20$ ausreichend erfüllt sein sollte, und schließlich gibt eine Ausdehnung der durch Gl. [17] definierten Annahmen auf den gesamten Reaktionsbereich interessante Aufschlüsse über deren Gültigkeitsbereich.

Die zu den Vergleichen erforderlichen experimentellen und berechneten Zahlenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die für λ, P, s und $\dot{\lambda}$ angegebenen Werte sind die der geglätteten experimentellen Funktionen (siehe 5. Mitteilung).

Ein Vergleich der gemessenen $\dot{\lambda}$-Werte mit der berechneten Summe $(\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$ (Spalten 9 und 10 der Tabelle 1) zeigt, daß sich die Übereinstimmung beider Werte über den angepaßten Bereich hinaus bis herab in die Nähe des Kettenzahlmaximums erstreckt. Auch für 0,01 Mol Aminocapronsäure reicht die Übereinstimmung bis herab zu relativ kurzen Reaktionszeiten (15 Std.). Damit ist gezeigt, daß Experiment und Theorie in diesen Bereichen innerhalb der Meßfehlergrenzen übereinstimmen (vgl. auch Tabelle 3). Derselbe Sachverhalt geht in anschaulicher Weise aus den Abb. 9a—e hervor, in denen der Verlauf der einzelnen Funktionen $\dot{q}$, $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ sowie deren Summe $(\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$ zusammen mit dem gemessenen Verlauf von $\dot{\lambda}$ außerhalb der Anpassungsbereiche dargestellt sind. Bemerkenswert ist, daß mit zunehmendem Wassergehalt der Einfluß der Funktion $\dot{q} \approx \dot{x}$ den der Funktionen $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ immer mehr überwiegt.

Durch einen Vergleich der sich entsprechenden Spalten läßt sich aus Tabelle 1 entnehmen, daß die Proportionalität zwischen $\dot{q}$ und $\dot{\eta}$ mit $\dot{\lambda}$ noch beträchtlich über den Anpassungsbereich hinaus erfüllt ist, meist sogar über den gesamten Gültigkeitsbereich der Gleichung $\dot{\lambda} = (\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$. Ein Vergleich der Werte von $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ zeigt schließlich, daß für $\dot{\xi}$ und $\dot{\eta}$ auch die Bedingung $\dot{\xi} < \dot{\eta}$ und damit $\beta_1 \ll \beta_2$ für $\overline{P} \geq 100$ ausreichend erfüllt ist (Gl. [19]).

Vergleichen wir jetzt zur Kontrolle der für $\overline{P} \geqq 20$ gültigen Beziehung [12] $\dot{x} = \dot{q}$ die Spalten 5 und 6 der Tabelle 1, so fällt auf, daß Gl. [12] für die einzelnen Wassergehalte erst deutlich oberhalb des Kettenzahlmaximums gültig wird (also zu späteren Reaktionszeiten als die Gleichung $\dot{\lambda} = (\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$, jedoch noch eindeutig vor dem Erreichen des Anpassungsbereiches), daß also die Bedingung $P \geqq 20$ den Beginn der Abweichungen nicht charakterisiert. Die Gleichung $\dot{x} = \dot{q}$ erweist sich als erfüllt für

0,01 Mol	Wasser von etwa	60	bis	200	Std
0,01 „	Aminocapronsäure von etwa	60	„	200	„
0,02 „	Wasser von etwa	40	„	90	„
0,04 „	„ „ „	20	„	50	„
0,08 „	„ „ „	12,5	„	30	„

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Ergebnisse unserer früheren Messungen über den zeitlichen Anstieg der Viskosität (10) der Schmelzen, so erkennt man, daß die untere Grenze des Gültigkeitsbereiches der Beziehung $\dot{x} = \dot{q}$ etwa mit dem Zeitpunkt zusammenfällt, in dem die Schmelzviskosität einen gewissen höheren Wert erreicht hat (500—1000 Poise bei 256°). Wir sehen daher in der starken Viskositätsänderung des Mediums eine Hauptursache für die auffallenden Differenzen zwischen $\dot{x}$ und $\dot{q}$. Indem sich nämlich $\dot{x}$ als Differenz zweier Reaktionen nicht gleicher Ordnung, $\dot{q}$ dagegen als Differenz zweier Reaktionen gleicher Ordnung darstellt, wird eine Viskositätsänderung $\dot{x}$ beträchtlich stärker beeinflussen als $\dot{q}$. Bei kleiner Viskosität des Mediums wird in Gl. [VI] c_1/k_2 einen höheren Wert besitzen als bei hohen Viskositäten. Da wir aber mit dem in den Bereichen hoher Viskosität ermittelten Verhältnis $c_1/k_2 = 2{,}162 \cdot 10^{-2}$ auch in den Bereichen kleiner Viskositäten gerechnet haben, so tendieren die berechneten Werte von $\dot{x}$ von dem Zeitpunkt des Viskositätsabfalles ab (zunächst gegenüber $\dot{q}$) nach zu kleinen Werten hin. Wir glauben daher sagen zu können, daß sich das Verhältnis c_1/k_2 im Laufe der Reaktion ändern wird, und zwar in dem Sinne, daß c_1/k_2 im Bereich der (relativ) kleinen Viskositäten im Anfangsstadium der Reaktion höhere Werte besitzen wird als in einem späteren Stadium, in dem die Viskosität um Größenordnungen höher liegt. Qualitativ stimmt der so erschlossene Gang für c_1/k_2 überein mit dem Gang der Gleichgewichtskonstanten K_1, die ebenfalls bei hohen Viskositäten des Gleichgewichtes (kleine Wassergehalte) minimale Werte besitzt (1). Schließlich geht in $\dot{x}$ unmittelbar der Wert von n_1 ein, für den bei der Berechnung von $\dot{x}$ in Spalte 5 auch in den unteren Bereichen, wo dies nicht mehr zulässig ist, die Näherung $s/\overline{P}$ verwendet wurde; möglicherweise hängt damit der bei den untersten $\dot{x}$-Werten teilweise wieder auftretende Anstieg zusammen. Wegen der mehrfachen Unsicherheit der $\dot{x}$-Werte, besonders im Anfangsbereich, erscheinen die Werte von $\dot{q}$ zuverlässiger, was sich schon in ihrem regelmäßigeren Gang ausdrückt; diese Feststellung bestätigt sich weiter, wenn man die Beziehung $\dot{x} = (\dot{\lambda} - \dot{\xi} - \dot{\eta})$ im Hinblick auf $\dot{q}$ durch einen Vergleich der Spalten 6 und 11 überprüft. Bei der Berechnung von $\dot{\lambda}$ als Summe (Spalte 9) wurde daher für den gesamten Bereich $\dot{x}$ durch $\dot{q}$ ersetzt (siehe oben).

Auch der Befund, daß im Anfangsbereich der Reaktion die Summe $(\dot{q} + \dot{\xi} + \dot{\eta})$ gegenüber $\dot{\lambda}$ zu kleine Werte besitzt, läßt sich von der Viskositätsänderung des Mediums her verstehen. Sieht man eine solche Deutung als möglich an (12), so dürfte auch $\dot{q}$, das sich als Differenz zweier Reaktionen gleicher Ordnung darstellt, bei kleiner Viskosität des Mediums wegen des proportionalen Anwachsens der Reaktionskonstanten in Wirklichkeit höhere Werte haben, als sie sich aus unserer Berechnung ergeben. Wie frühere Untersuchungen über den Gang besonders der Gleichgewichtskonstanten K_2 (vgl. 2. und 4. Mitteilung) gezeigt haben, bestehen neben der Viskosität naturgemäß noch andere Einflüsse des

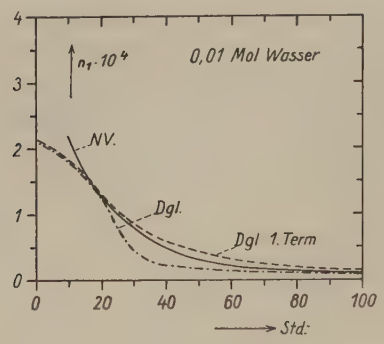


Abb. 10a

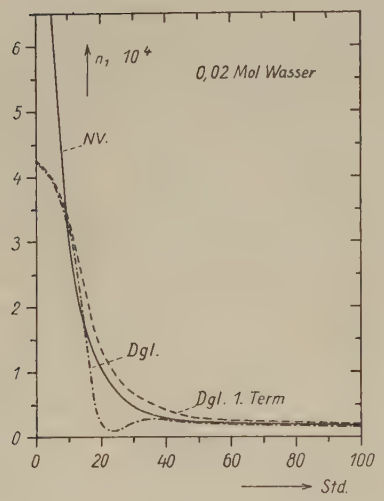


Abb. 10b

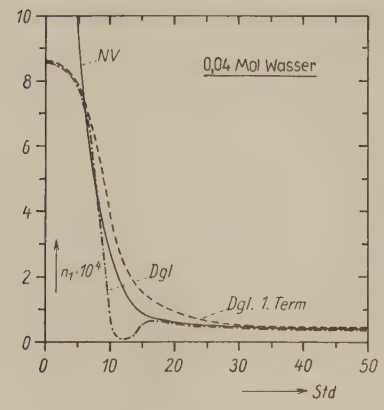


Abb. 10c

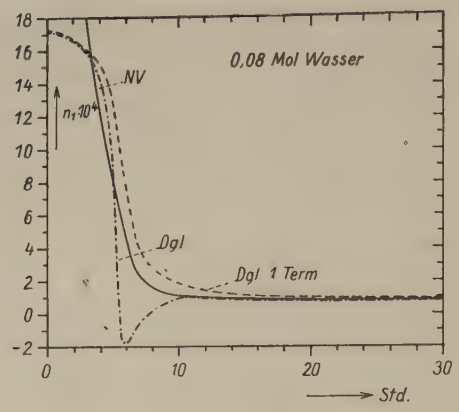


Abb. 10d

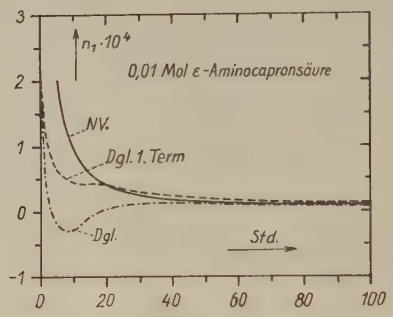


Abb. 10e

Abb. 10a—e. Zeitlicher Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration n_1 für verschiedene Mengen Wasser und für 0,01 Mol AC. ——— = Verlauf (NV) bei Zugrundelegung einer Normalverteilung nach Gl. [22]; – – – = Verlauf (Dgl.) nach der Differentialgleichung [21]; —·—·— = Verlauf des ersten Termes $(K_1/g)\,(1 - n_1)w$ der Differentialgleichung [21]

Mediums auf die Reaktionskonstanten, nämlich diejenigen, die im eigentlichen Sinne als aktivitätsbedingt anzusehen sind und denen durch Einführung von Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen Rechnung zu tragen wäre. Die beiden Einflüsse können einzeln gegeneinander kaum abgeschätzt werden; ihre Gesamtauswirkung liegt, wie die obigen Betrachtungen zeigen, im Sinne des Viskositätseinflusses.

Besonders im Anfangsbereich der Reaktion ist der zeitliche Verlauf der Aminocapronsäurekonzentration n_1 von besonderem Interesse. Auf Grund von Gl. [VI] gilt

$$n_1 = \frac{K_1}{g}(1 - \lambda_1)\, w - \frac{1}{k_2}\dot{x} \qquad (\dot{x} \approx \dot{q}) \quad [21]$$

Der mit Hilfe der Reaktionskonstanten berechnete Wert [21] von n_1 läßt sich nun dem Wert

$$n_1 = s/\overline{P} \qquad [22]$$

gegenüberstellen, der dann zu erwarten wäre, wenn die reagierenden Gemische über den gesamten Reaktionsverlauf eine Normalverteilung besitzen würden. Wenn man wiederum $\dot{x}$ durch $\dot{q}$ ersetzt, so erhält man für den Term $(K_1/g)\,(1 - \lambda_1)\, w$, für n_1 aus [21] und n_1 aus [22] die in Tabelle 2 angegebenen und in den Figuren 10a—e

Tabelle 2

Verschiedene Werte von n_1; $(K_1/g = 0{,}02162)$

Std.	$n_1 \cdot 10^4$ $n_1 = \frac{s}{P}$	$\frac{K_1}{g}(1-\lambda_1)w \cdot 10^4$	$n_1 \cdot 10^4$ ber. nach Gl. [21]	Std.	$n_1 \cdot 10^4$ $n_1 = \frac{s}{P}$	$\frac{K_1}{g}(1-\lambda_1)w \cdot 10^4$	$n_1 \cdot 10^4$ ber. nach Gl. [21]
			1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser				
10	2,19	1,76	1,74	60	0,224	0,337	0,186
15	1,58	1,62	1,58	80	0,141	0,195	0,134
20	1,21	1,35	1,24	100	0,112	0,139	0,111
25	0,981	1,01	0,769	120	0,098	0,112	0,098
30	0,781	0,771	0,415	140	0,091	0,097	0,091
35	0,608	0,641	0,271	160	0,087	0,089	0,087
40	0,485	0,562	0,227	180	0,086	0,085	0,085
			2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser				
5	6,29	3,82	3,78	40	0,277	0,412	0,276
10	2,92	3,41	3,28	50	0,226	0,285	0,226
15	1,69	2,28	1,54	60	0,205	0,231	0,205
20	1,03	1,30	0,191	70	0,196	0,208	0,196
25	0,665	0,884	0,104	80	0,191	0,197	0,191
30	0,442	0,662	0,248				
			3. 1 Mol Caprolactam + 0,04 Mol Wasser				
5	9,25	7,62	7,40	25	0,486	0,658	0,479
7,5	4,98	6,87	6,09	30	0,444	0,531	0,442
10	2,78	3,92	0,705	35	0,426	0,474	0,423
12,5	1,31	2,10	0,093	40	0,413	0,439	0,414
15	0,814	1,48	0,590	45	0,404	0,410	0,404
20	0,578	0,927	0,549	50	0,401	0,403	0,402
			4. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser				
4	12,2	15,2	14,2	12,5	0,995	1,37	0,913
5	8,42	13,2	9,98	15	0,910	1,10	0,897
6	4,86	7,53	— 1,74	20	0,863	0,917	0,848
6,5	3,01	5,33	— 0,939	25	0,846	0,858	0,839
7,5	1,85	3,15	— 0,108	30	0,842	0,846	0,839
10	1,16	1,94	0,994				
			5. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol ε-Aminocapronsäure				
5	1,93	0,624	— 0,213	60	0,130	0,170	0,120
10	0,947	0,439	— 0,309	80	0,107	0,129	0,106
15	0,575	0,446	— 0,068	100	0,097	0,108	0,096
20	0,398	0,396	0,043	120	0,092	0,099	0,092
25	0,306	0,349	0,092	140	0,089	0,093	0,090
30	0,249	0,306	0,113	160	0,087	0,089	0,087
35	0,214	0,272	0,120	180	0,086	0,085	0,085
40	0,187	0,244	0,125				

graphisch dargestellten Werte (vgl. auch 5. Mitteilung, Abb. 8). Das Ergebnis ist, daß die n_1-Werte der Normalverteilung (Gl. [22]) im Anfangsbereich mit Ausnahme eines kurzen Zwischenbereiches oberhalb der n_1-Werte der Differentialgleichung [21] liegen. Von einem gewissen Zeitpunkt ab (vgl. Tabelle 2) fallen beide n_1-Werte bis zum Reaktionsende zusammen; in diesen Bereichen darf also für das reagierende Gemisch mit einer Normalverteilung gerechnet werden.

Der von der Differentialgleichung [21] gelieferte n_1-Verlauf ist in mancher Hinsicht nicht wahrscheinlich (Überschneidungen mit der n_1-Kurve der Normalverteilung, Auftreten negativer n_1-Werte). Auch hier sprechen die Befunde für größere Werte des Verhältnisses c_1/k_2 im Anfangsbereich der Reaktion. Von einer ins einzelne gehenden Diskussion des n_1-Verlaufes der Differentialgleichung gegenüber dem n_1-Verlauf der Normalverteilung soll hier abgesehen werden, da die Verhältnisse bezüg-

Tabelle 3

Reaktionsbereiche und Gültigkeitsbereiche; alle Angaben in Stunden

Pro Mol Lactam	Untere Grenze des Anpassungsbereiches	Endgleichgewicht bei etwa	Kettenzahlmaximum	Beginn des Viskositätsanstieges bei etwa	Untere Grenze des Gültigkeitsbereiches von $\lambda = (x + \xi + \eta)$	Untere Grenze des Gültigkeitsbereiches von $x = q$	Untere Grenze des Gültigkeitsbereiches der molekularen Normalverteilung, etwa
0,01 Mol Wasser	100	200	35	40	40	60	50
0,01 Mol Aminocapronsäure	100	200	—	—	15	60	50
0,02 Mol Wasser	50	90	20	20	25	40	35
0,04 Mol Wasser	30	50	10	—	15	20	17,5
0,08 Mol Wasser	17,5	30	6	—	7,5	12,5	10

Tabelle 4

Werte der Reaktionskonstanten

		Konstante
Lactamhydrolyse, bimolekular	k_1	0,5047
Monomolekularer Ringschluß der Aminocapronsäure	k_2	$2{,}06 \cdot 10^2$
Lineare Kondensation von Endgruppen, katalysiert, trimolekular	(μk_3)	$8{,}892 \cdot 10^2$
Hydrolyse von Kettenamidbindungen, katalysiert, trimolekular	(μk_4)	1,059
Öffnung des Lactamringes durch Umamidierung mit Endgruppen, katalysiert, trimolekular	$(\mu k_5) = (\mu \alpha k_1 k_3)$	1,021
Bildung des Lactamringes durch Umamidierung einer Endgruppe mit der benachbarten Kettenamidbindung, katalysiert, bimolekular	$(\mu k_6) = (\mu \alpha k_2 k_4)$	0,4964
Proportionalitätsfaktor	α	$2{,}278 \cdot 10^{-3}$
Öffnung des Lactamringes durch Umamidierung mit einer Kettenamidgruppe, katalysiert, trimolekular	$(\mu k_5') = (\mu \alpha' k_1 k_3)$	0,1021
Bildung des Lactamringes durch Umamidierung zweier benachbarter Kettenamidgruppen, katalysiert, bimolekular	$(\mu k_6') = (\mu \alpha' k_2 k_4)$	$4{,}964 \cdot 10^{-2}$
Proportionalitätsfaktor	α'	$2{,}278 \cdot 10^{-4}$

Weitere Zahlenwerte, die bei den Berechnungen verwendet wurden:

Konzentrationsparameter $g = 0{,}11334$ [kg] (für alle Konzentrationen gleich angenommen); Gleichgewichtskonstante $K_1 = 2{,}45 \cdot 10^{-3}$ [kgMol^{-1}] (hydrolytisches Aminocapronsäure-Ringschlußgleichgewicht); Gleichgewichtskonstante $K_2 = 840$ (hydrolytisches Endgruppen-Kondensationsgleichgewicht); Gleichgewichtskonstante $K_1 K_2 = 2{,}058$ [kgMol^{-1}] (Umamidierungsgleichgewichte des Lactams).

Dimensionen der Reaktionskonstanten:

$k_1 = [\text{kgMol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}]$ $\quad (\mu k_5) = [\text{kg}^2\ \text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}]$

$k_2 = [\text{Std}^{-1}]$ $\quad (\mu k_6) = [\text{kgMol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}]$

$(\mu k_3) = [\text{kg}^2\ \text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}]$ $\quad (\mu k_5') = [\text{kg}^2\ \text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}]$

$(\mu k_4) = [\text{kg}^2\ \text{Mol}^{-2}\ \text{Std}^{-1}]$ $\quad (\mu k_6') = [\text{kgMol}^{-1}\ \text{Std}^{-1}]$

$\alpha = [\text{kg}^{-1}\ \text{Mol Std}]$ $\quad \alpha' = [\text{kg}^{-1}\ \text{Mol Std}]$

lich der n_1-Werte der Differentialgleichung zu unübersichtlich sind (und auch die Genauigkeit der Versuchsdaten hierzu teilweise nicht ausreicht). Auf Grund der Reaktion [VI, 1] wäre zu erwarten, daß die n_1-Werte der Differentialgleichung [21] größer sein sollten als die in einer Normalverteilung; andererseits liegt in der Umamidierung des Lactams mit Aminocapronsäure eine stark ins Gewicht fallende Verbrauchsreaktion der Aminocapronsäure vor, so daß es durchaus möglich erscheint, daß in gewissen Bereichen der Reaktion die n_1-Werte der Differentialgleichung unterhalb der einer Normalverteilung liegen. Zur Verdeutlichung des Einflusses der beiden Terme in Gl. [21] auf den Verlauf von n_1 ist in den Abb. 10a—e der Verlauf des Termes $(K_1/g)\ (1 - \lambda_1)\ w$ mit eingezeichnet worden.

In Tabelle 3 sind zur besseren Übersicht die Zeitpunkte der Kettenzahlmaxima und die oben in verschiedenen Zusammenhängen diskutierten Reaktionsbereiche nochmals vergleichend zusammengestellt. In Tabelle 4 werden die eigentlichen Werte der Reaktionskonstanten und die Bedeutung der Konstanten nochmals zusammenfassend wiedergegeben.

Die Ergebnisse überblickend können wir feststellen, daß die oben aus den kinetischen Messungen hergeleitete Vorstellung über den Mechanismus der ε-Caprolactampolymerisation über einen relativ großen zeitlichen Bereich zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen den Meßergebnissen und der Theorie führt. Wo Differenzen zwischen Experiment und Theorie auftreten (Anfangsbereich der Reaktion), lassen sich hierfür einleuchtende Gründe angeben. Trotzdem darf man nicht die Tatsache aus dem Auge verlieren, daß den Auswertungen ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem zugrunde liegt, das schon auf kleine Änderungen der Variablen empfindlich anspricht. Das ist besonders (Variable λ) in den gleichgewichtsnahen Bereichen der Fall, in denen wir die Anpassung der glatten Funktionen an die Theorie ausgeführt haben. Nimmt man hinzu, daß in die Auswertungen teilweise Differentialquotienten eingehen, die durch graphisches Differenzieren ermittelt werden müssen, so kommt man zu dem Schluß, daß eine endgültige Festlegung des Reaktionsmechanismus nach dem obigen Verfahren wesentlich genauere Meßdaten erforderlich machen würde. Wenn wir auch auf Grund unserer reaktionskinetischen Analyse zu dem Schluß kommen, daß unseren Meßdaten der oben hergeleitete Mechanismus am besten gerecht wird, so wollen wir doch ausdrücklich darauf hinweisen, daß der beschriebene Mechanismus vielleicht nicht der einzig mögliche ist und daß genauere experimentelle Daten und weitere experimentelle Untersuchungen noch immer zu gewissen Änderungen Anlaß geben können, zumal gewisse Befunde noch nicht befriedigen; so würde man z. B. aus Analogiegründen erwarten, daß auch die Reaktion (I, 1) durch Endgruppen katalysiert wird, wenn dies bei der entsprechenden Reaktion (I, 2) der Fall ist. Besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang den direkten Messungen der Aminocapronsäurekonzentration zu, wie sie von Hermans und Mitarbeitern (13) ausgeführt worden sind und werden. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, insbesondere die Umamidierung zwischen Lactam und Kettenamidbindungen direkt qualitativ nachzuweisen und möglichst auch die Reaktionskonstanten der Umamidierungsreaktionen getrennt zu bestimmen. Derartige Untersuchungen sind im Gange.

Ein anderer Weg zur weiteren Bestätigung des von uns diskutierten Mechanismus ist die Integration der kinetischen Differentialgleichungen. Hierzu sind bereits ausgedehntere Untersuchungen (14) durchgeführt worden. Wenn diese auch noch nicht abgeschlossen sind, so haben sie doch zu wertvollen Einsichten in den Reaktionsablauf selbst geführt und den oben beschriebenen Mechanismus im ganzen bestätigt. Hierauf kommen wir in späteren Mitteilungen zurück.

Für die freundliche Durchsicht des dem Primärsystem [1] ohne Berücksichtigung von Umamidierungsreaktionen entsprechenden Differentialgleichungssystems möchte ich Herrn Professor Dr. P. J. Flory, Cornell University, New York, hiermit meinen besonderen Dank sagen.

Zwischen dem Institut für Celluloseforschung der AKU in Utrecht (Dr. P. H. Hermans), dem Kunststoffen Instituut TNO in Delft (Professor Dr. A. J. Stavermann) und unserem eigenen Forschungsinstitut der VGF (Dr. E. Heisenberg) hat ein Austausch von Forschungsergebnissen und Gedanken über die ε-Caprolactampolymerisation stattgefunden. Für die fruchtbaren Diskussionen möchten

Herr Dr. Heisenberg und ich insbesondere Herrn Dr. Hermans und seinen Mitarbeitern danken (15).

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.", Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

Es werden die reaktionskinetischen Differentialgleichungen für die als Kondensationspolymerisation aufgefaßte Bildung des Poly-ε-caprolactams unter Berücksichtigung der Umamidierungsreaktionen aufgestellt.

Mit den in der 5. Mitteilung wiedergegebenen kinetischen Versuchsdaten über die Polymerisation von ε-Caprolactam bei 220° C mit Wasser und mit ε-Aminocapronsäure wird auf der Grundlage der entwickelten Kondensationsvorstellung eine reaktionskinetische Analyse durchgeführt. Es ergibt sich, daß die Versuchsdaten die Theorie in einem weiten zeitlichen Bereich erfüllen, wenn gewisse Einzelreaktionen als durch Endgruppen katalysiert angesehen werden. Auch die in Gegenwart des Einbaukatalysators ε-Aminocapronsäure ablaufende Polymerisation fügt sich zwanglos in die Theorie ein. Für sämtliche Einzelreaktionen werden die kinetischen Reaktionskonstanten angegeben.

Unterhalb der Kettenzahlmaxima treten zwischen Experiment und Theorie Differenzen auf. Diese werden insbesondere an Hand des Verlaufes der Aminocapronsäurekonzentrationen diskutiert. Es wird gezeigt, daß diese Differenzen dadurch erklärt werden können, daß sich die Werte der Reaktionskonstanten auf Grund der großen Viskositätsänderung des Reaktionsmediums in diesen Bereichen absolut und teilweise auch relativ zueinander ändern werden.

Schrifttum

1) 4. Mitteilung: Wiloth, F., Z. Physik. Chem. **N. F. 5,** 66 (1955); vgl. auch 2. Mitteilung: Makromol. Chemie **15**, 98 (1955).

2) 3. Mitteilung: Wiloth, F., Makromol. Chemie **15**, 106 (1955).

3) 5. Mitteilung: Wiloth, F., Kolloid-Z. **143,** 129 (1955).

4) Wiloth, F., Vortrag auf dem erweiterten makromolekularen Colloquium in Freiburg i. Br., April 1953; Ref. vgl. Angew. Chem. **65**, 351 (1953); vgl. auch Chemiker-Ztg. **78**, 516 (1954).

5) Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, S. 89 (New York 1953); L. F. Beste und R. C. Houtz, J. Polymer. Sci. 8, 395 (1952); W. W. Korschak und T. M. Frunse, Ref. in J. Text. Inst. **12**, A 891 (1954); C. W. Ayers, J. Appl. Chem. **4**, 444 (1954); bei Gegenwart von Natriumcarbonat: O. Wichterle, Faserforschg. u. Textiltechnik **6**, 237 (1955).

6) Vgl. hierzu Flory, P. J., J. Amer. chem. Soc. **64**, 2205 (1942).

7a) Flory, P. J., J. Amer. chem. Soc. **58**, 1877 (1936); **61**, 3334 (1939); Principles of Polymer Chemistry, S. 75ff. (New York 1953); W. W. Korschak, Grundgesetze der Polykondensation (Berlin 1953).

7b) Eine experimentelle Stütze hierzu bildet das Auftreten einer statistischen Normalverteilung im Endgleichgewicht, vgl. F. Wiloth, Makromolekulare Chem. **14**, 196 (1954) (1. Mitteilung) und Fußnote 13.

8) Gl. [12] gilt unter der Voraussetzung, daß $\dot{x}$ und $\dot{q}$ gegenüber $(\dot{\xi} + \dot{\eta})$ nicht als kleine Größen anzusehen sind; diese Voraussetzung erweist sich als erfüllt.

9) Obgleich der weitere Gang der Auswertung auf der Grundlage dieses Befundes keinen Schwierigkeiten begegnet, wäre doch eine präzisere Festlegung insbesondere der Funktion $\lambda(t)$ durch wesentlich genauere Messungen wünschenswert. Es zeigt sich nämlich, daß die Geraden der Gl. [14] schon durch relativ kleine Änderungen der geglätteten $\lambda(t)$-Funktionen zur Deckung gebracht werden können, was bedeuten würde, daß auch die Reaktion [IV, 1] als durch Endgruppen katalysiert anzusehen wäre. Da einer Erhöhung der Meßgenauigkeit weniger durch die Analysentechnik als durch die Eigenart der Reaktion selbst Grenzen gesetzt sind, kann auf Grund unserer Messungen hier eine sichere Entscheidung noch nicht getroffen werden. Wir erwarten eine solche aus einem Vergleich des von Hermans (13, 15) gemessenen Verlaufes der Aminocapronsäurekonzentration mit den Ergebnissen unserer Integrationen (14).

10) 6. Mitteilung: Wiloth, F. und W. Dietrich, Kolloid-Z. **143,** 138 (1955).

11) Hermans, P. H. und A. J. Stavermann (vgl. S. 73 und (15)) sind auf anderem Wege zu ähnlichen Ergebnissen gekommen.

12) Qualitativ in Übereinstimmung mit G. Champetier und R. Vergoz, Rec. trav. Chim. (Pays-Bas) **69**, 85 (1950), gegenteilige Befunde bei P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3334 (1939).

13) Hermans, P. H., D. Heikens und P. F. van Velden, J. Polymer Sci. **16**, 451 (1955) und Privatmitteilungen.

14) Die Integrationen wurden von Herrn Dr. J. Dörr im Institut für Praktische Mathematik (Professor Dr. A. Walther) an der Technischen Hochschule Darmstadt in sehr entgegenkommender Weise ausgeführt.

15) Über die Ergebnisse der holländischen Forschungsgruppen hat P. H. Hermans in einem Vortrage für die Plastics and Polymer Group der Society of Chemical Industry (London) am 1. 3. 1955 berichtet J. Appl. Chem. **5**, 493 (1955).

Aus dem Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle der Technischen Hochschule Darmstadt

Über das celluloselösende System Eisen(III)-Weinsäure-Kaliumhydroxyd

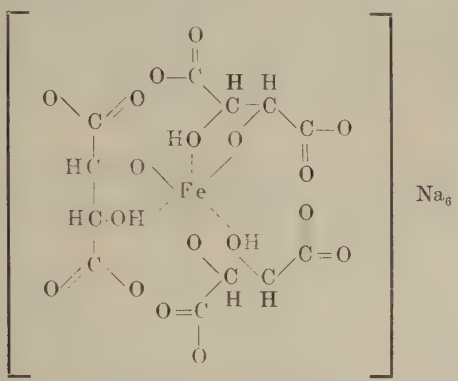
Von Georg Jayme und Friedrich Lang

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. August 1955)

Einleitung

Unlängst wurde von Jayme und Verburg (1) über ein neues alkalisches Lösungsmittel für Cellulose berichtet, das sich aus Eisen(III)-hydroxyd, Weinsäure und Natronlauge unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen bildet, und in dem nach Untersuchungen von Franke (2) ein Komplex folgender Struktur vorliegt:



Dieser Komplex verleiht, falls in genügend hoher Konzentration anwesend, Natronlaugen bestimmter Konzentration celluloselösende Kraft. Hinsichtlich der Art der Auflösung von Cellulose in alkalischen Lösungen dieses Komplexes wurde vermutet, daß es sich um eine starke Erhöhung der bekannten quellenden Wirkung von Alkalilösungen handele und nicht etwa um eine Reaktion der Cellulose mit dem Metallkomplex, wie sie z. B. bei Lösungen der Cellulose in Cuoxam oder Cuäthylendiamin oder ähnlich gebauten Metallaminkomplexen (3) eintritt. Gestützt wurde diese Vermutung durch die Tatsache, daß der $Fe(OH)_3$-Weinsäure-NaOH-Komplex nur dann die Cellulose auflöste, wenn die Konzentration der berechneten „freien Natronlauge", d. h. der noch über die vom Komplex gebundene NaOH-Menge hinaus verfügbaren NaOH-Lösung, 2 bis 2,5 n war, also im Gebiet der NaOH-Konzentration lag, die bekanntlich für Zellstoffe eine maximale quellende Wirkung ausübt.

Es wurde damals auch versucht, das Na im Komplex und in den Lösungen durch andere Alkalien (K, Li, NH_3) zu ersetzen; die hierbei erhaltenen Komplexlösungen lösten aber nur sehr wenig oder überhaupt keine Cellulose. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde angenommen, daß der wichtigste Faktor für die Auflösung von Cellulose in diesen Komplexlösungen die Lösekraft der verwendeten Lauge ist und daß der Zusatz an Komplex nur eine die Lösekraft steigernde Wirkung besitzt und dieser selbst Nichtlöser ist. Unklar blieb, warum bei LiOH mit weit stärkerer Lösekraft als NaOH und KOH keine Lösung eintrat.

Bei weiteren Untersuchungen des Systems Fe(III)-Weinsäure-NaOH fanden Jayme und Bergmann (4) einen sehr einfachen Weg zur Herstellung celluloselösender komplexhaltiger Lösungen. Die Verwendung des instabilen, schwer zu dosierenden feuchten Eisen(III)-hydroxyds wird hierbei mit Hilfe der leicht rein darstellbaren Tartrato-Ferrisäure $(C_4H_2O_6Fe)H$, die auch trocken aufbewahrt werden kann, umgangen.

Bei weiteren Versuchen mit der Tartrato-Ferrisäure erhielt der eine von uns (J.) bei Anwendung von KOH an Stelle von NaOH komplexhaltige Kalilaugen, die in der Lage waren, Cellulose zu lösen. Es entstanden bei diesen ersten Handversuchen braune, undurchsichtige Lösungen.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, das System Eisen(III)-Weinsäure-Kaliumhydroxyd quantitativ zu untersuchen und so festzustellen, bei welcher Zusammensetzung celluloselösende Kraft auftritt. Sie sollte weiter einen Beitrag zur Erklärung des Lösevorganges liefern.

Quellungsmessungen

Da anzunehmen war, daß es sich bei der Auflösung der Cellulose in diesen neuen komplexhaltigen Lösungen um Vorgänge handelt, die ursprünglich auf die quellende Wirkung der Laugen zurückgehen, wurde zuerst die Quellung von Cellulose in Form gebleichter Baumwoll-Linters in KOH-Lösungen verschiedener Konzentration untersucht.

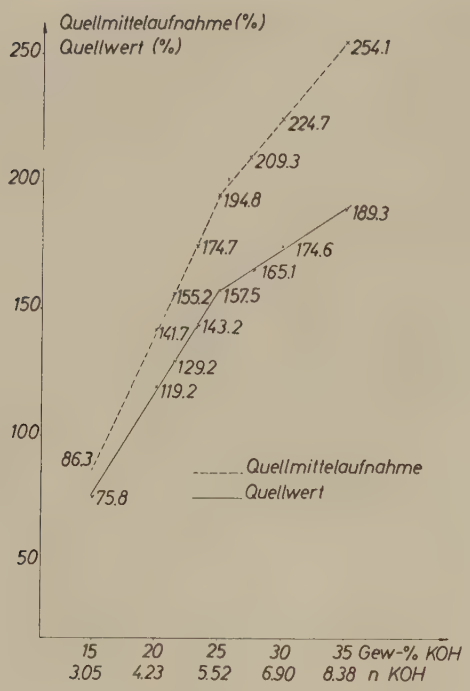


Abb. 1. Quellmittelaufnahme und Quellwert gegen Konzentration an Kalilauge

Dabei zog man die zuerst von Jayme (5) für diesen Zweck benutzte und von Jayme und Rothamel (6) näher beschriebene Schleudermethode heran. Es wurde jedoch mit einem Schwerefeld von 3000 g gearbeitet; nach dem Abzentrifugieren und Wiegen wurden die Proben unmittelbar mit 10%iger Essigsäure abgesäuert (vgl. auch Merkblatt IV 29/B des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chem. und Ing.), ausgewaschen, getrocknet und wieder gewogen. Die Quellmittelaufnahme ergab sich dabei aus:

$$\frac{\text{Gewicht nach dem Abschl.} - \text{atro Gewicht}}{\text{atro Gewicht}} \cdot 100 = QA(\%)$$

Um ein ungefähres Maß für die Quellung im Raum zu erhalten, kann man den QA-Wert noch durch das spezifische Gewicht der jeweils verwandten Lösung dividieren (5), also:

$$\frac{QA(\%)}{s} = Q(\%)$$

Dies ist nur vergleichsweise richtig, da diese Berechnungsart das selektiv aufgenommene KOH unberücksichtigt läßt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Gebiet von 15—35 Gew.-% KOH sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Quellmittelaufnahme und Quellwert zeigen bei genau 25 Gew.-% KOH entsprechend 30,98 g KOH/100 ml oder 5,52 n einen scharfen Knickpunkt. Von hier ab tritt deutlich eine Abnahme der Zunahme der QA- und Q-Werte in Abhängigkeit von der steigenden KOH-Konzentration ein. Dieser Punkt entspricht sehr genau dem von Heuser und Bartunek (7) gefundenen Wendepunkt der KOH-Aufnahme der Cellulose bei 32 Vol.-% KOH, bei dem sie auch mikroskopisch ein Quellungsmaximum von Baumwolle beobachteten.

Zusammensetzung alkalischer Komplexlösungen von celluloselösender Kraft

Auf Grund des bei 25 %iger KOH liegenden Knickpunktes der Kurve wurde vermutet, daß auch die Komplexlösung, die 25 % „freies KOH" enthält, celluloselösende Kraft zeigen müsse.

Es wurden deshalb nach dem von Jayme und Bergmann (4) entwickelten Verfahren Komplexlösungen mit 20 bis 40 % berechnetem „freien KOH" hergestellt mit einer Komplexkonzentration von etwa 250 g/l (Zahlentafel I Versuch 1—9).

Hierbei wurde angenommen, daß der Kaliumkomplex analog dem Natriumkomplex gebaut ist, also die Zusammensetzung besitzt:

$$[(C_4H_3O_6)_3Fe]K_6$$

Dazu wurden die erforderlichen Mengen Tartrato-Ferrisäure und Weinsäure abgewogen und trocken vermischt, danach die berechnete Wassermenge (abzüglich der in Form von KOH-Lösung später noch zugesetzten Wassermenge) zugegeben und die Suspension gut verrührt. Nun wurde vorsichtig auf etwa 50° C erwärmt und auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Anschließend wurde unter Kühlung und Rühren die berechnete Menge KOH zugesetzt (hergestellt aus 1120 g KOH + 1000 g H_2O; $d_{20} = 1{,}47$, 1 ml = 0,684 g KOH). Nach Zugabe der äquivalenten Menge KOH färbt sich die vorher dunkelrot aussehende Lösung dunkelgrün, was für die Richtigkeit der Annahme über die Zusammensetzung des Komplexes spricht. Die nun noch verbleibende KOH-Menge kann schnell zugesetzt werden. Die so hergestellten Lösungen sind nach Absitzen und Filtrieren gebrauchsfertig.

In diese Lösungen wurden Lintersproben eingetragen und dabei festgestellt, daß nach 24 Stunden die Proben mit der geringsten Menge „freiem KOH"- und nicht etwa mit 25%igem freien KOH- am stärksten gequollen waren. (Siehe Zahlentafel 1, Nr. 1—9.) Wenn nun der Fe(III)-Weinsäure-KOH-Komplex eine die Quellung der Cellulose in Lauge steigernde Wirkung besaß, dann mußte eine Erhöhung des Komplexgehaltes dieser Lösungen zumindest eine stärkere Quellung der Linters, wenn nicht gar eine Auflösung bewirken.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt mit einer doppelt so hohen Komplexkonzentration und gleichen Mengen „freiem KOH" wie bei Versuch 1—9. (Zahlentafel I, Nr. 10—20.) Diejenigen dieser Lösungen, deren Gehalt an „freiem KOH" zwischen 18,7 und 20,8 Gew.-% lag, waren in der Lage, Linters zu lösen. Um nun den Lösebereich genauer abzugrenzen, wurde noch eine große Zahl verschiedener Lösungen hergestellt und auf ihre Lösekraft hin überprüft; ein Teil dieser Versuche ist in Zahlentafel II zusammengestellt.

Zahlentafel I

Prüfung verschiedener komplexhaltiger Kalilaugen auf ihre celluloselösende Kraft

Lfd. Nr.	a Eingew. Menge Tartrato-Ferrisäure (g)	b Eingew. Menge Wein-säure (g)	c Abpipett. Menge Wasser (ml)	d Abpipett. Menge der KOH-Lösung	e Gewicht vorhand. KOH-Lösung	f Tatsächl. vorhand. KOH-Menge	g „freies KOH"	h Ges. Wasser + „freie KOH"	i Gew.-% des „freien KOH"	j Cellulose-lösende Kraft der Lösung
1	0,75	1,2	5,0	5,0	7,35	3,42	2,17	11,48	18,9	—
2	0,75	1,2	4,5	5,5	8,08	3,76	2,51	11,71	21,4	—
3	2	2	4,0	6,0	8,81	4,11	2,86	11,94	23,9	—
4	2	2	3,5	6,5	9,55	4,44	3,19	12,18	26,2	—
5	2	2	3,0	7,0	10,30	4,79	3,54	12,43	28,5	—
6	2	2	2,5	7,5	11,04	5,13	3,88	12,67	30,6	—
7	2	2	2,0	8,0	11,77	5,47	4,22	12,90	32,7	—
8	2	2	1,5	8,5	12,50	5,82	4,57	13,13	34,8	—
9	2	2	1,0	9,0	13,23	6,16	4,91	13,36	36,7	—
10	1,5	2,4	4,0	8,3	12,20	5,68	3,18	14,46	22,0	?
11	1,5	2,4	3,5	8,8	12,95	6,02	3,52	14,71	24,1	?
12	1,5	2,4	3,0	9,3	13,68	6,36	3,86	14,94	25,8	—
13	1,5	2,4	2,5	9,8	14,41	6,70	4,20	15,17	27,7	—
14	1,5	2,4	2,0	10,3	15,14	7,04	4,54	15,40	29,5	—
15	1,5	2,4	4,4	7,9	11,62	5,41	2,91	14,28	20,4	+
16	1,5	2,4	4,3	8,0	11,77	5,58	2,98	14,33	20,8	+
17	1,5	2,4	4,5	7,8	11,48	5,34	2,84	14,22	20,0	+
18	1,5	2,4	4,6	7,7	11,32	5,27	2,77	14,18	19,5	+
19	1,5	2,4	4,7	7,6	11,18	5,20	2,70	14,14	19,1	+
20	1,5	2,4	4,8	7,5	11,03	5,13	2,63	14,09	18,7	+

Anmerkungen:

zu d: 46,5 gew.%ig, $d = 1{,}47$, 1 ml Lösung = 0,684 g KOH
zu e: ml × 1,47
zu f: ml × 0,684
zu g: errechnet aus Spalte f durch Abzug der vom Komplex gebundenen KOH-Menge (1,25 g, bzw. 2,50 g KOH) vom tatsächlich vorhandenen KOH
zu h: Gesamtwasser = zugesetztes W. + Wasser der KOH-Lös. + bei Kompl.-Bild. entst. Wasser (0,38 g bzw. 0,76 g W.)
zu i: Spalte g bezogen auf Spalte h.
zu j: — löst nicht; ? beginnende Lösung feststellbar; + löst.

Zur besseren Darstellung der Versuchsergebnisse wurden nach Angabe und Berechnungsmethode von Jayme und Verburg (1) die Werte für die einzelnen Komponenten aller hergestellten Komplexlösungen in Mol-%, bezogen auf die gesamte anwesende Feststoffmenge als 100 Mol-%, errechnet (Zahlentafel III) und die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen in ein Dreiecksdiagramm eingezeichnet (Abb. 2). Man erkennt, daß nur in einem ziemlich engen Bereich celluloselösende Komplexe auftreten. Die Grenzen dieses Bereichs sind nicht scharf, sondern es tritt ein langsamer Abfall der Lösekraft auf vom Gebiet schnellster Auflösung (ausgezogene Linie in Abb. 2) zum Gebiet, in welchem bei der gleichen Cellulose nur noch geringe Anteile gelöst werden (gestrichelte Linie).

Beim Entstehen des Komplexes werden nach der Gleichung:

1 Tartrato-Ferrisäure + 2 Weinsäure + 6 KOH = = 1 Komplex + 6 H_2O,

also auf $6 \times 56{,}104 = 336{,}624$ g KOH auch $6 \times 18{,}016 = 108{,}096$ g H_2O frei. Demnach entstehen bei der Bindung von 1,25 g KOH, die von 0,75 g Tartrato-Ferrisäure bei der Komplexbildung verbraucht werden, 0,38 g H_2O (bzw. 0,76 g H_2O bei 1,5 g TF-Säure). Diese zu dem anderen Wasser noch hinzukommende Menge ist auch in den Zahlentafeln I und II berücksichtigt.

Aus Abb. 2 und der oben angegebenen Feststoffkonzentration der celluloselösenden Lösungen läßt sich auch die Normalität der „freien KOH" im Lösungsbereich errechnen, und zwar wie folgt:

Bei z.B. 6 Mol-% Tartrato-Ferrisäure und 12 Mol-% Weinsäure ergibt sich aus Abb. 2 eine KOH-Konzentration von 82 Mol-%. Hiervon sind $6 \times 6 = 36$ Mol-% durch den Komplex gebunden, die Konzentration

Zahlentafel II

Prüfung verschiedener komplexhaltiger Kalilaugen auf ihre celluloselösende Kraft

Lfd. Nr.	a Eingew. Menge Tartrato-Ferrisäure (g)	b Eingew. Menge Wein-säure (g)	c Abpipett. Menge Wasser (ml)	d Abpipett. Menge der KOH-Lösung	e Gewicht vorhand. KOH-Lösung	f Tatsächl. vorhand. KOH-Menge	g „freies KOH“	h Ges. Wasser + „freie KOH“	i Gew.-% „freien KOH“	j Cellulose-lösende Kraft der Lösung
21	1,5	2,4	3,6	9,4	13,82	6,43	3,93	15,68	25,1	—
22	1,5	2,4	4,0	9,0	13,25	6,16	3,66	15,51	23,6	?
23	1,5	2,4	4,4	8,6	12,64	5,88	3,38	15,30	22,1	?
24	1,5	2,4	4,8	8,2	12,07	5,61	3,11	15,13	20,5	+
25	1,5	2,4	5,2	7,8	11,48	5,34	2,84	14,94	19,0	+
26	1,5	2,4	5,6	7,4	10,88	5,07	2,57	14,74	17,4	+
27	1,5	2,4	6,0	7,0	10,29	4,79	2,29	14,55	15,7	++
28	1,5	2,4	6,4	6,6	9,69	4,52	2,02	14,35	14,1	++
29	1,5	2,4	7,0	6,0	8,82	4,11	1,61	14,08	11,7	+
30	1,5	2,4	7,4	5,6	8,23	3,83	1,35	13,89	9,6	?
31	1,5	2,4	7,8	5,2	7,65	3,56	1,06	13,71	7,7	—

Anmerkungen:

zu d: 46,5 gew.%ig, $d = 1{,}47$, 1 ml Lösung = 0,684 g KOH
zu e: ml × 1,47
zu f: ml × 0,684
zu g: errechnet aus Spalte f durch Abzug der vom Komplex gebundenen KOH-Menge (1,25 g, bzw. 2,50 g KOH) vom tatsächlich vorhandenen KOH
zu h: Gesamtwasser = zugesetztes W. + Wasser der KOH-Lös. + bei Kompl.-Bild. entst. Wasser (0,38 g bzw. 0,76 g W.)
zu i: Spalte g bezogen auf Spalte h.
zu j: — löst nicht; ? beginnende Lösung feststellbar; + löst; ++ löst bes. schnell.

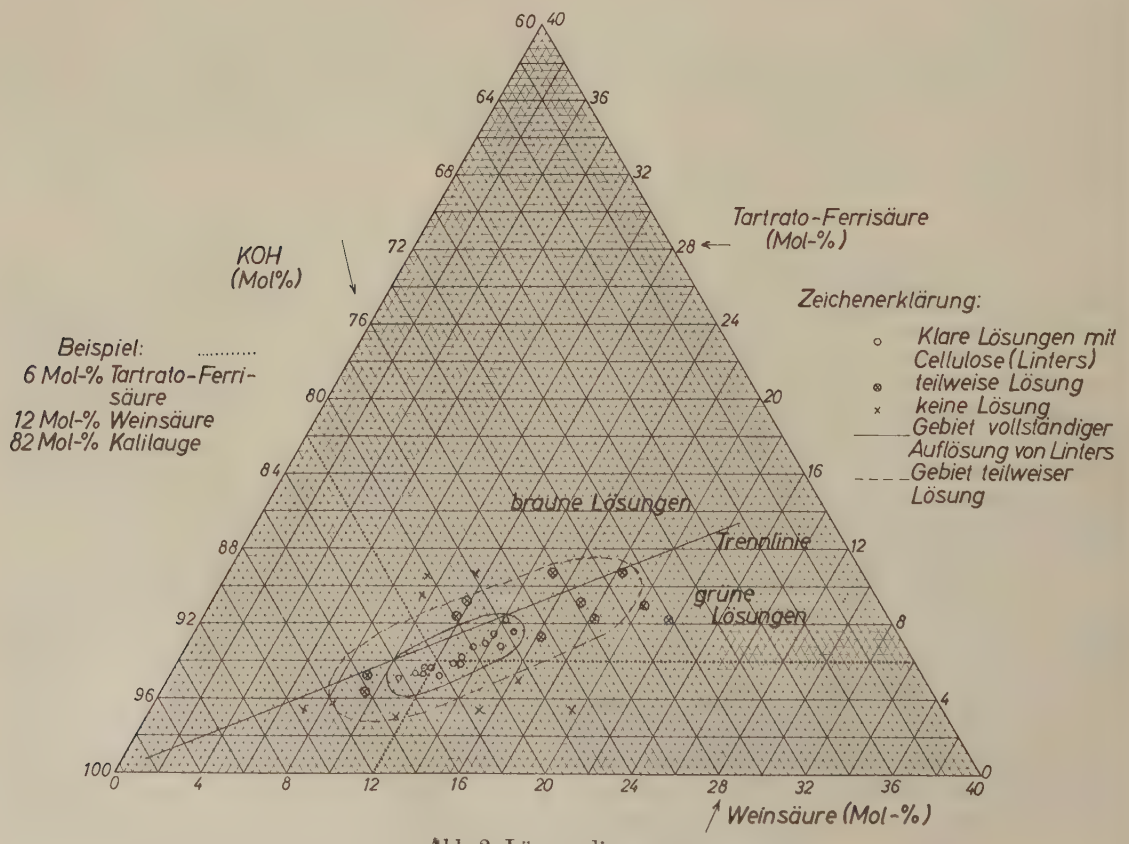


Abb. 2. Lösungsdiagramme

Zahlentafel III

Zusammensetzung der Lösungen in Mol-% (ohne Berücksichtigung des vorhandenen Wassers; vgl. Abb. 2)

Gewichtsmengen (g)			Mol-%			Farbe	Lös. Zustand
TF-Säure	Weinsäure	KOH	TF-Säure	Weinsäure	KOH		
0,75	1,2	3,42	5,10	10,9	84,0	grün	löst nicht
0,75	1,2	4,11	4,37	9,38	86,3	grün	löst nicht
0,75	1,2	4,78	3,82	8,22	88,1	grün	löst nicht
0,75	1,2	5,48	3,38	7,28	89,3	grün	löst nicht
1,5	2,4	5,68	5,94	12,78	81,3	grün	löst
1,5	2,4	6,36	5,41	11,63	82,9	grün	löst
1,5	2,4	7,04	4,96	10,66	84,1	grün	löst
1,5	2,4	5,41	6,19	13,31	80,6	grün	löst
1,5	2,4	5,34	6,25	13,44	80,3	grün	löst
1,5	2,4	5,20	6,38	13,73	79,7	grün	löst
1,5	2,4	6,17	5,55	11,94	82,5	grün	löst
1,5	2,4	6,43	5,36	11,52	83,0	grün	löst
1,5	2,4	6,02	5,67	12,19	82,3	grün	löst
1,5	2,4	5,61	6,00	12,95	81,0	grün	löst
1,5	2,4	5,34	6,25	13,42	80,3	grün	löst
1,5	2,4	4,79	6,81	14,64	78,6	grün	löst
1,5	2,4	4,52	7,14	15,36	77,6	grün	löst
1,5	2,5	4,92	6,63	14,90	78,4	grün	löst
1,5	2,5	4,38	7,26	16,35	76,4	grün	löst teilw.
1,5	2,5	3,83	8,02	18,05	73,9	grün	löst teilw.
1,5	2,5	3,28	8,97	20,20	70,8	grün	löst teilw.
2,35	2,48	6,29	8,26	11,79	79,9	braun	löst teilw.
2,28	2,90	6,02	8,15	14,01	77,9	braun	löst teilw.
2,11	4,23	5,07	8,05	21,89	70,1	grün	löst teilw.
2,69	1,99	6,50	9,29	9,30	81,4	braun	löst nicht
2,63	2,43	6,09	9,40	11,78	78,9	braun	löst teilw.
2,47	3,43	5,41	9,24	17,41	73,4	braun	löst teilw.
2,40	3,98	4,99	9,29	20,81	69,8	grün	löst teilw.
3,18	2,09	6,64	10,60	9,42	80,0	braun	löst nicht
2,90	2,38	5,95	10,48	11,63	77,8	braun	löst nicht
2,80	3,00	5,48	10,50	15,21	74,3	grün	löst
2,71	3,56	5,13	10,39	18,44	71,2	grün	löst
1,46	2,16	7,32	4,72	9,47	85,9	grün	löst teilw.
1,41	2,85	6,77	4,73	12,97	82,5	grün	löst teilw.
1,35	3,50	6,29	4,68	16,39	79,0	grün	löst nicht
1,09	2,69	7,19	3,55	11,83	84,6	grün	löst nicht
1,05	3,35	6,64	3,55	15,30	81,2	grün	löst nicht
0,99	4,18	6,02	3,49	19,89	76,9	grün	löst nicht

Bemerkung: Jede der in der Zahlentafel 3 aufgeführten Lösungsproben enthielt die gleiche Gewichtsmenge Wasser wie die Summe aller anderen Komponenten der Lösung. Demzufolge ergeben sich bei Berücksichtigung des bei der Komplexbildung austretenden Wassers in den Komplexlösungen Feststoffkonzentrationen von 305—320 g/kg Lösung.

an „freiem KOH" ist somit 82 — 36 = 46 Mol-%. Die Feststoffkonzentration von 310 g/kg Lösung ist 100 Mol-%, demnach 46 Mol-% = 143 g/kg für das „freie KOH". Es ist somit 14,3 gew.-%ig = 2,9 n, enthält 162,6 g KOH/l.

Nach analogen Berechnungen ergeben sich für die obere und untere Grenze des Lösebereiches folgende Werte:

32,5 Mol-% freies KOH = 10,2 Gew.-% = 2,0 n = 112,2 g/l
60,0 Mol-% freies KOH = 18,6 Gew.-% = 3,85 n = 216 g/l.

Diese Werte liegen etwas niedriger als die Werte in Zahlentafel II, was insofern gut übereinstimmt, als dort der Weinsäureüberschuß, der ebenfalls KOH bindet, nicht berücksichtigt ist und somit die Werte des „freien KOH" höher liegen müssen.

Lösekraft der komplexhaltigen Kalilaugen

Weitere Versuche mit verschiedenen Zellstoffen ergaben eine unterschiedliche Lösekraft der Komplexlösungen für die einzelnen Zellstoffe (s. Zahlentafel IV).

Offenbar werden im allgemeinen Zellstoffe mit niedrigem DP besser gelöst als solche mit DP über 800. Ganz streng gilt aber diese Beziehung nicht, da für die Löslichkeit auch noch Feinstruktur und Reaktionsfähigkeit der Fasern eine große Rolle

Zahlentafel IV

Lösbarkeit einiger Zellstoffe

Art des Zellstoffes (techn. Zellst.)	D P (nach Jayme-Wellm)	Lösungszustand (gelöst)
Fichte KZ B	549	vollständig
Fichte KZ S	625	fast vollst.
Fi. Papierz. WT	643	vollständig
HEB	662	fast vollst.
Buchensulfitz.	687	vollständig
hochweißer Sulfitz. RCT	723	fast vollst.
Kiefersulfatz. gebl.	804	teilweise
Birkensulfatz. gebl.	865	teilweise
Fichtensulfitz. Mitscherlich-Zellst. HCA gebl.	889	teilweise
Nadelholz-Sulfitz.	956	teilweise
Fichtesulfit-acetatzellst.	1116	fast vollst.
hochviskoser Nadelholz Sulfitz. x—F	1172	teilweise
dto X—F	1236	teilweise
Fester Fichtepapierz. Sulfitz.	1490	teilweise

spielen und zudem auch Stoffe mit durchschnittlich niedrigem Polymerisationsgrad höherpolymere Anteile enthalten können.

So konnte beobachtet werden, daß bei manchen Zellstoffen beim Lösungsversuch ungelöster Faseranteil übrigblieb, der sich auch durch mehrmaliges Abdekantieren der Lösung und Schütteln der Faserreste mit frischer Komplexlösung nicht in Lösung bringen ließ.

Die Löslichkeit von Cellulose in den hergestellten Kalium-Komplexlösungen ist nicht sehr groß. Fast allgemein tritt bei Zellstoffmengen von 1 g in 100 ml Komplexlösung bereits Gelbildung ein; Lösungen von 0,8 g Zellstoff/100 ml Komplexlösung sind meist noch fließend, zeigen aber schon hohe Viskosität.

Haltbarkeit und Farbe der Lösungen

Stets entsteht bei der Herstellung einer Lösung, die im Gebiet oberhalb der in Abb. 2 gezeigten Trennlinie liegt, zunächst eine ziemlich dunkle, getrübte Flüssigkeit, die sich aber nach etwa 24-stündigem Stehen in eine klare überstehende Lösung und einen dunklen Bodensatz trennt. Bei dem Bodensatz handelt es sich vermutlich um nicht umgesetztes Eisensalz; denn bei Überschuß an Weinsäure, im Gebiet unterhalb der Trennlinie in Abb. 2, ist keine oder fast keine Trübung feststellbar, sondern es entsteht sofort eine klare Lösung.

Die Farbe der Lösungen hängt ebenfalls eng mit den Konzentrationsverhältnissen zusammen. Ist zu wenig Weinsäure vorhanden, sind die Lösungen gelbbraun, bei noch weniger Weinsäure dunkelbraun gefärbt, in Anwesenheit der stöchiometrischen Mengen, bezogen auf den oben angeführten K-Fe(III)-Weinsäurekomplex, und darüber jedoch klar grün. Alle Lösungen von Cellulose in Komplexlösungen, die nach Abdekantieren vom ausgeschiedenen Bodensatz hergestellt worden waren, sind sehr lang haltbar, während Lösungen, die mit frisch hergestellter Komplexlösung bereitet worden waren, sich oft nach wenigen Tagen trübten und zersetzten.

Zusammensetzung von Lösungen mit maximaler celluloselösender Kraft

Die höchste Lösekraft und größte Lösegeschwindigkeit besitzen Komplexlösungen mit etwa 13—17% „freiem KOH“ (etwa 2—3 n) und einem Weinsäureüberschuß bis etwa 4% über die stöchiometrische Menge hinaus. Derartige Lösungen lösen sortierte Linters (ohne Knoten) in etwa 30 min zu vollkommen klaren Lösungen. Mit höherer, bzw. niedrigerer Konzentration an „freiem KOH“ und größerem Überschuß, bzw. Mangel an Weinsäure, nimmt die Lösekraft sowie die Lösegeschwindigkeit sehr schnell ab.

Die Berechnung des „freien KOH“ erfolgte so, daß für den gebildeten Fe-Weinsäure-KOH-Komplex die oben angeführte Formel zugrunde gelegt wurde. Die demnach pro Komplexmolekül erforderlichen 6 Mole KOH wurden von der Gesamtmenge abgezogen und das restliche KOH auf das gesamte in der Lösung vorhandene Wasser bezogen und als „freies KOH“ bezeichnet (siehe oben). Ob dies der wahren Struktur der Lösung entspricht, kann vorläufig nicht entschieden werden; es ist aber darauf hinzuweisen, daß der Komplex sehr hygroskopisch ist und sicher einen Teil des vorhandenen Wassers fester bindet, so daß nur ein Teilbetrag als „freies Wasser für KOH“ fungiert. Die „aktive“ Konzentration des dann resultierenden KOH ist in diesem Falle größer als die des berechneten „freien KOH“ (vgl. hierzu auch die Ermittlung des „freien KOH“ aus dem Dreiecksdiagramm Abb. 2) und könnte dem durch die eingangs beschriebenen Messungen gefundenen, bei 5,52 n liegenden Quellungsmaximum entsprechen.

Zur Art der Auflösung von Cellulose in diesen Kalium-Komplexlösungen kann nach diesen kurzen Untersuchungen nur wenig gesagt werden. Die von Jayme und Verburg (1) geäußerte Vermutung, daß durch den Zusatz von Komplex zur Lauge eine starke Erhöhung der Quellwirkung der

Lauge eintritt, die letzten Endes das Inlösunggehen der Cellulose bewirkt, scheint insofern richtig, als vor jeder Auflösung von Cellulose erst starke Quellung zu beobachten ist. Auch zeigen nicht in Lösung gegangene Faserreste unter dem Mikroskop immer sehr stark ausgeprägte Kugelquellung.

Interessant erscheint in diesem Zusammenhang noch ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit den von Bartunek (8, 9, 10) untersuchten Verhältnissen in Alkalilösungen verschiedener Konzentration. Bartunek macht das Vorliegen verschiedener Hydrate in Alkalilösungen für das unterschiedliche Verhalten von Alkalilösungen verschiedener Konzentration bei der Mercerisation und Xanthogenierung der Cellulose verantwortlich. So liegt das von uns durch Berechnung gefundene Konzentrationsgebiet an „freiem KOH" von 13 bis 17 Gew.-% dort, wo nach Bartunek die Mercerisierung der Cellulose zur K-Cell I erfolgt (hydratisiertes Ionenpaar KOH · 8 H_2O, 14% KOH, etwa 3 n). Andererseits ist es mit keinem der von Bartunek mit der — allerdings nicht sehr genauen — Methode der Messung der linearen Ausdehnung von Lintersblättern bei der Quellung beobachteten Quellungsmaxima bei 7—8% KOH (170%), 28% KOH (200%) und 50% KOH (sehr hohe Quellung, fast 600%) in Deckung zu bringen.

Man könnte in diesem Sinne höchstens annehmen, daß der stark wasserbindende Fe(III)-Weinsäure-Kalium-Komplex so viel Wasser festlegt, daß die „aktive Konzentration" der verbleibenden Kalilauge etwa 50% erreicht.

Zusammenfassung

Es wird ein neues celluloselösendes System beschrieben, das, wie aus den Farbänderungen der Lösungen bei seiner Herstellung und stöchiometrischen Beziehungen hervorgeht, dem von Jayme und Verburg (1) beschriebenen, auf NaOH mit Hilfe von Eisen(III)-hydroxyd und Weinsäure aufgebauten System entspricht und das deshalb sehr wahrscheinlich den Komplex $[(C_3H_4O_6)_3\,Fe]\,K_6$, in überschüssiger Kalilauge gelöst, enthält. Maximale Lösekraft für Cellulose stellt sich bei einer Konzentration des Komplexes von etwa 305—320 g/kg und 13—17 Gew.-% berechneten „freien KOH" ein. Innerhalb dieses Gebietes lassen sich Linters zu klaren, grünen Lösungen auflösen, die an der Luft beständig sind und wochenlang unzersetzt bleiben.

Die Lösekraft der Kalikomplexlösungen ist wesentlich geringer als die der entsprechenden Natronlösungen, und nur 0,8—1% können darin in Lösung gebracht werden; bei manchen Zellstoffen bleiben gewisse Anteile, vermutlich höherpolymere, ungelöst.

Durch genaue Messung der Quellmittelaufnahme mittels der Schleudermethode bei 3000 g wird festgestellt, daß sich ein von Heuser und Bartunek (7) beschriebenes Quellungsmaximum von 32% KOH (g/100 ml) mit einem scharfen Knickpunkt der Quellmittelaufnahme bei 31% KOH (g/100 ml) entsprechend 25 Gew.-% KOH deckt. Dieses liegt mithin wesentlich höher als die mit 13—17 Gew.-% berechnete Konzentration an „freiem KOH" in den celluloselösenden komplexhaltigen Kalilaugen.

Man könnte deshalb annehmen, hier liege nicht der Fall vor, daß der Kalikomplex die an sich schon vorhandene maximale quellende Wirkung einer Kalilauge bestimmter Konzentration bis zu celluloselösender Kraft erhöhe.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Kalikomplex sehr hygroskopisch ist, deshalb auch in wässeriger Lösung bei der anzuwendenden hohen Konzentration Wasser fest zu binden vermag und daher tatsächlich wohl höhere „aktive Konzentrationen" in der überschüssigen Kalilauge vorliegen, als sie sich für die Konzentration der „freien Kalilauge" berechnen lassen.

Schrifttum

1) Jayme, G. und W. Verburg, Reyon, Zellwolle und and. Chem. Fas. **32**, 193—199, 275—279, Nr. 4 und 5 (1954).

2) Franke, W., Lieb. Ann. **486**, 242 (1931).

3) Jayme, G. und K. Neuschäffer, Vortrag in Baden-Baden am 1. Juli 55: Über wasserlösliche Cellulose-Nickelkomplexe" (im Druck).

4) Jayme, G. und W. Bergmann (im Druck).

5) Jayme, G., Pap. Fabr./Wbl. f. Pap. Fabr. **1944**, 187, Nr. 6.

6) Jayme, G. und L. Rothamel, Das Papier **2**, 7, Nr. 1/2 (1948).

7) Heuser, E. und R. Bartunek, Cell. Chem. **6**, 19 (1925).

8) Bartunek, R., Das Papier **7**, 153, Nr. 9/10 (1954).

9) Bartunek, Das Papier **8**, 78, Nr. 5/6 (1954).

10) Bartunek, R., Das Papier **9**, 254, Nr. 11/12 (1955).

Aus dem Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin

Über Fermentmodelle der Atmungskette (1)

Von W. Lautsch, W. Broser, E. Höfling, H. Gnichtel, E. Schröder, R. Krüger, J. Woldt, G. Schulz, R. Wiechert, W. Bandel, G. Kurth, H.-J. Kraege, W. Gehrmann, K. Prater, G. Parsiegla, R. Pasedag, W. Hunger

Mit 23 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1955)

I. *Beziehungen zwischen Konstitution des makromolekularen Trägers und der katalytischen Wirkung*

Unsere bisherigen Untersuchungen über makromolekulare Verbindungen mit Wirkungsgruppen aus der Hämin- und Chlorophyllreihe und ihre Prüfung als Fermentmodelle, über die in zusammenfassenden Mitteilungen (2, 3, 4) berichtet wurde, haben zu den in Tabelle 1a und 1b dargestellten Ergebnissen geführt.

Es ist ersichtlich, daß von den bisher untersuchten makromolekularen Trägern nur die Peptidkette (Tabelle 1b) zu einer Aktivierung der Wirkungsgruppe führt (Modelle Nr. 9, bzw. 12 und 13, Spalte 6 und 8). Man versteht, warum die Natur zum Aufbau ihrer Enzyme Eiweißkörper oder Proteine als integrierenden Bestandteil des Apoferments verwendet. Offensichtlich spielen Löslichkeit und Hydrophilie (vgl. Nr. 3, 7, 9, 11 und 13) des makromolekularen Trägers eine wichtige Rolle, ferner die Bindungsart der prosthetischen Gruppe an die Polypeptidkette (Fixierung der prosthetischen Gruppe an der α-ständigen Carboxylgruppe (Nr. 12, 13) bzw. am γ-Carboxyl der Polypeptideinheit (Nr. 6), ferner Hydrophilie und Lösungsverhalten des Substrats [Nr. 9, Spalte 5 und 7, I (Ester), II (freie Säure)] sowie der Ladungscharakter des Substrats. Das mit Hilfe der manometrischen Methode gewonnene Ergebnis konnte inzwischen durch

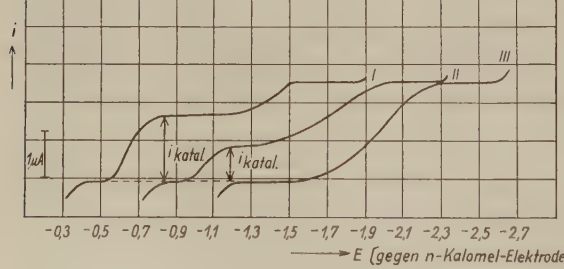


Abb. 1a. Irreversible (Reduktions-) Stufen des H_2O_2 (in 0,1 n NaOH; luftgesättigt; $^1/_{30}$ Galvanometerempfindlichkeit). I: Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure (0,5 γ Fe/ml); II: Cytohämin (0,5 γ Fe/ml); III: ohne Zusatz. Die Kurven II und III sind um 2 bzw. 4 Spannungseinheiten (je 0,2 Volt) gegenüber Kurve I verschoben

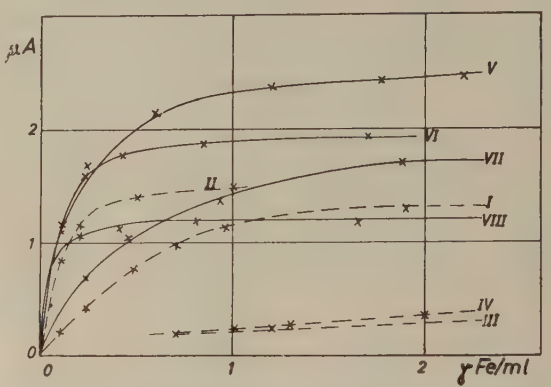


Abb. 1b. Abhängigkeit der katalytischen Welle i_K von der Konzentration (— berechnete Kurve; + Meßpunkte). I: Cytohämin; II: Cytohämin-poly-DL-Glutaminsäure; III: Cytohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1 : 4); IV: Cytochrom-c (Fe-Gehalt 0,43%); V: Mesohämin-IX; VI: Mesohämin-IX-diglutaminsäure; VII: Mesohämin-IX-poly-Glutaminsäure; VIII: Mesohämin-IX-Poly-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1 : 1)

Der katalytische Grenzstrom $i_k = \alpha \cdot c/1 + \beta c$ resultiert aus der Konstanten (k) der reaktionsgeschwindigkeitbestimmenden Reaktion

$$Fe_h^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_h^{3+} + OH^- + OH$$

$$d/dt\,(Fe_h^{3+}) = k \cdot (Fe_h^{2+}) \cdot (H_2O_2).$$

Durch Einbeziehung der Langmuirschen Adsorptionsisothermen erhält man:

$$i_k = A\,k\,w \cdot z \cdot c/1 + wc$$

$$z = 1/f \qquad f \sim M^{2/3} \text{ (ebene Spreitung)}$$

$$f \sim M \qquad \text{(bei Kugelgestalt)}$$

für $f \sim M^{0,8}$ (Mittelwert) und $k_p = 1$

$$k_{FM} = \frac{i_{\infty\,FM}}{i_{\infty\,p}} \left[\frac{M_{FM}}{M_p}\right]^{-0,8}$$

c = Konzentration in γ Fe/ml; α, β = Konstanten; ( ) = Konzentration dieser Größen an der Oberfläche; w = Absorptionskoeffizient; z = Mol./Fläche bei maximaler Beladung; A = Konstante; M = Molgewicht; f = Flächenbedarf eines adsorbierten Katalysatormoleküls; k_p und k_{FM} = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für prosthetische Gruppe bzw. Fermentmodell; M_{FM} und M_p = Molgewicht von Fermentmodell und prosthetischer Gruppe; $i_{\infty\,FM}$ und $i_{\infty\,p} = i_\infty$-Wert für Fermentmodell und prosthetische Gruppe

die polarographische Untersuchung (mit E. Höfling) einiger unserer Fermentmodelle gestützt werden (vgl. Tabelle 1, Spalte 8). Da nach R. Brdicka und C. Tropp (13) bzw. B. Swedin (14) die irreversible H_2O_2-Stufe durch Hämin und Häminproteide beeinflußt wird, erhält man bei Auftragung des als Maß für die katalytische Wirksamkeit des betreffenden Fermentmodells anzusprechenden Grenzstromes i_K der katalytischen Welle (Abbildung 1a) gegen die Konzentration an komplexgebundenem Eisen Langmuirsche Adsorptionsisothermen (Abb. 1b), die der Beziehung

$$i_K = \frac{a \cdot c}{1 + \beta \cdot c} \qquad [1]$$

c = Konz., γ Fe pro cm³; a, β = Konstanten

gehorchen. Die Meßpunkte liegen in befriedigender Weise auf den gemäß Gleichung [1] berechneten Kurvenzügen.

Man entnimmt aus Tabelle 1 (Spalte 8), daß die Cytohämin-poly-glutaminsäure (Nr. 12) eine wesentlich größere katalytische Wirkung [$k_{FM} = 20$] entfaltet als die prosthetische Gruppe [$k_P = 1$] und daß die katalytische Wirksamkeit mit steigendem Phenylalanin-Gehalt in der Peptidkette stark vermindert wird (Nr. 13, Molverhältnis 1 : 4, $k_{FM} = 3$; Molverhältnis 2 : 3, $k_{FM} = 0$).

Die polarographische Prüfung unserer Cytochrom-Modelle steht demnach in Übereinstimmung mit den Befunden, wie sie mit der manometrischen Methode (mit H. und I. Gnichtel) nach Warburg bei der Dehydrierung von p-Phenylendiamin erhalten wurden (Tabelle 1, Spalte 6).

Wie kommt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zustande? Man hat es offensichtlich mit 2 Effekten zu tun, die miteinander auf das engste verknüpft sind: Aktivierung der prosthetischen Gruppe und Aktivierung des Substrats unter dem Einfluß der Polypeptidkette.

Für die Aktivierung, d. h. Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Veränderung der Aktivierungsenergie bzw. der Aktivierungsentropie sprechen folgende Befunde, die sich auf eine Energiefortleitung bzw. Zwischenstoffwirkung der Peptidkette beziehen.

II. *Energiefortleitung*

Auf eine Energiefortleitung über Peptidketten in den hochgeordneten Systemen natürlicher Eiweißkörper und Enzyme weisen bereits die experimentellen Befunde O. Warburgs (15) bei der Aufnahme des photochemischen Wirkungsspektrums des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung hin: Nach diesen sowie neueren Untersuchungen von Th. Bücher und J. Kaspers (16), — wo im Bereich der Absorption der aromatischen Aminosäuren das photochemische Wirkungsspektrum eine hohe Bande liefert [vgl. auch F. Kubowitz und E. Haas (17) über den Quantenbedarf bei der Spaltung der Kohlenoxydverbindung des Myoglobins] — erhält man auch im Bereich < 320 nm — wo sich zu der Absorption des Hämins im steigenden Maße die Absorption der Eiweißkomponente des Chromoproteids addiert — eine Quantenausbeute von $\varphi = 1$, d. h. das Wirkungsspektrum erweist sich als „Summe der Absorptionsspektren von Protein und prosthetischer Gruppe" (16).

Damit im Einklang stehen Untersuchungen von Szent-Györgyi (18) an Gelatinephosphoren, welche — wie anorganische Kristallphosphore — Fluoreszenz und bei Belichtung eine Erhöhung der Leitfähigkeit zeigen, Befunde, die zur Annahme von Leitfähigkeitsbändern (19) führten; Tautomerie- (20) und Mesomerie-Erscheinungen (21) wurden zur Deutung dieser Beobachtungen, insbesondere auch der quantenbiologischen Forschungsergebnisse (F. Dessauer, B. Rajewsky und W. Caspari (22), „Treffer-Theorie" von Timofeeff-Ressovky, Zimmer und Delbrück (23)) herangezogen. K. Wirtz (20) nimmt eine Ladungsverschiebung über

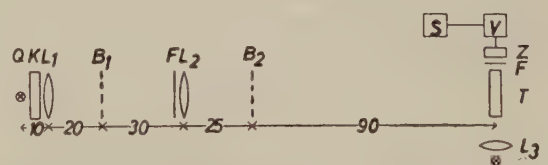
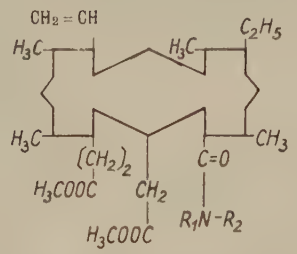
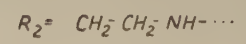
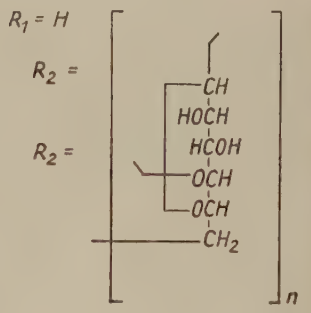
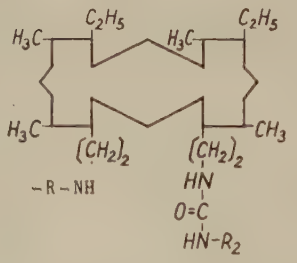
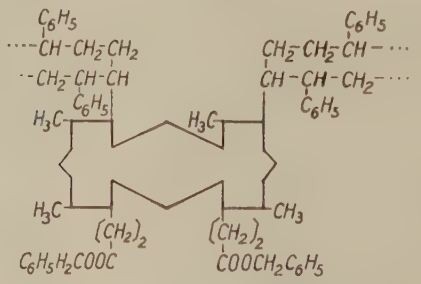
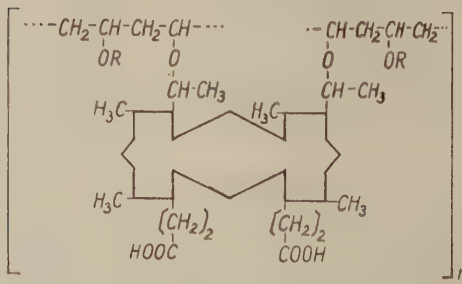
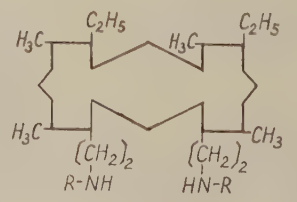
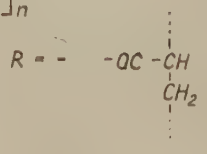


Abb. 2a. Versuchsanordnung zur photochemischen Spaltung der CO-Verbindung der Mesohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure)

Modell-FeCO $\rightleftharpoons$ Modell-Fe + CO.

Q = Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500 (Spaltlicht), Quantenintensität I_{eff} (Trog) : 1,52 · 10⁻⁸ Mol. Phot./cm² min; K = Wasserküvette; L_1 = Kondensator f = 10 cm; B = Blenden; F = Interferenzfilter (Spaltlicht λ=405 nm Blaubande, Meßlicht λ=546 nm Rotbande); L_2 = Linse f = 25 cm; G = Glühlampe; T = Versuchstrog (10 × 1 × 2) mit 1,78 mg = 10^{-7} mol. Mesohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) vgl. Tabelle 1b, Nr. 9, Molverhältnis 1 : 1, Molgewicht aus der Ext. 17800, in 26 ml Boratpuffer-Pyridin 1 : 1, p_H = 9,45 + 25 ml 0,01 m Cysteinhydrochlorid, Wirkungsgruppenkonzentration = 2 · 10^{-6} mol./Liter; Z = CdS-Zelle; V = Verstärker; S = Linienschreiber

Tabelle 1a

Nr.	Träger	Prosthetische Gruppe (als Fe-Komplexsalz)	Konstitution des Fermentmodells (Bindungsart der Prosthetischen Gruppe)
1	Polyäthylenimin[5])	Chlorin-e_6-dimethylester-6-säureamid	 
2	Cellulose[8])	a) „	
		b) Mesoporphyrin-IX-diharnstoff[8])	
3	Polystyrol[6])	Mesoporphyrin-IX-dimethyl- bzw. dibenzylester	
4	Polyvinylalkohol[7])	Tetramethylhämatoporphyrin	
5	Polyacrylsäure[9])	Mesoporphyrin-IX-diamin	 

Katalytische Wirkung der Fermentmodelle Oxydatische Wirkung				
Manometr. Messung nach Warburg		Katalytische Wirkung für prosthetische Gruppe = 1		
Substrat	Fermentmodell vgl. mit	unter Berücks. der hemmenden Wirkung der Makromolekülkette	ohne Berücks. der Hemmung	Polarogr. Reduktion des H_2O_2 k_{PM} (für $k_P = 1$)
—	—	—	—	nicht prüfbar, da vernetzt
p-Phenylendiamin	Chlorin-e_6-trimethylester-Fe-Komplexsalz	0,9	—	nicht prüfbar, da wasserunlösl.
wie vor	Mesohämin-IX-dimethylester	—	0,8	„
wie vor	Mesohämin-IX-dimethylester	0,0	0,0	„
wie vor	Tetramethylhämatohämin-	0,9	0,5	—
—	—	—	—	—

ein System von cooperierenden H-Brücken in Eiweißkörpern und Proteinen an.

Es schien deshalb von Interesse zu prüfen, ob unsere Fermentmodelle vom Polypeptidtypus sich im Hinblick auf den Quantenbedarf der photochemischen Spaltung ihrer Kohlenoxydverbindungen ähnlich verhalten wie das Warburgsche Atmungsferment.

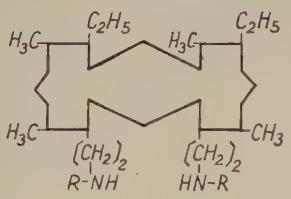
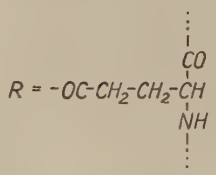
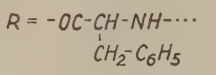
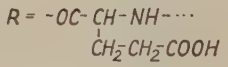
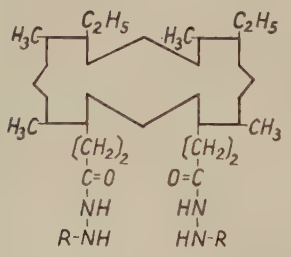
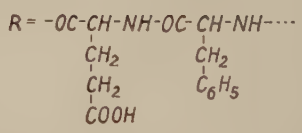
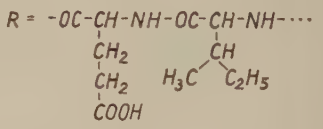
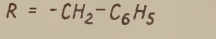
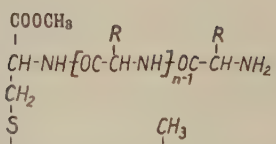
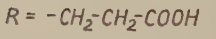
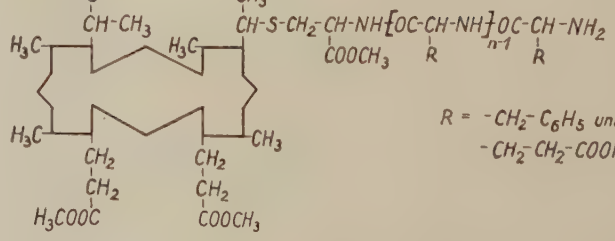
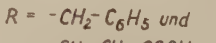
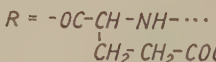
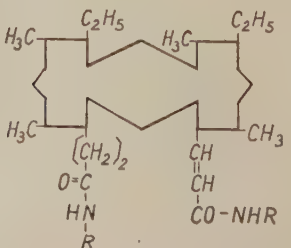
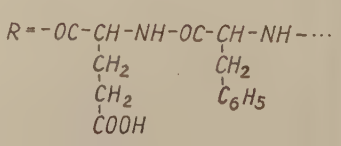
Mit W. Broser wurde mit Hilfe der von O. Warburg entwickelten Meßmethodik (23a) und von ihm abgeleiteten Gleichungen (23) die photochemische Spaltung der Kohlenoxydverbindung des Hämochromogens der mit E. Schröder (11) hergestellten und oxydatisch wirksam befundenen Mesohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:1, Tabelle 1b, Nr. 9) untersucht (23c) (Abb. 2a).

Durch intermittierende Einstrahlung von monochromatischem Licht (der Lichtquelle Q) mit bekannter, bolometrisch gemessener Quantenintensität in die Blaubande der Kohlenoxydverbindung des Fermentmodells ($\lambda = 405$ nm, vgl. Kurve 1a in Abb. 2b) erhielten wir auf photometrischem Wege (über die Rotbande $\lambda = 546$ nm, Meßlicht der Lichtquelle G) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dissoziations-(Hellperiode) und der Rückbildungsreaktion (Dunkelperiode) der Kohlenoxydverbindung des Oxydasemodells und fanden aus der Differenz beider Konstanten (photochemischen Zerfallskonstanten $z_i = 1{,}69$ min^{-1}) eine Quantenausbeute $\varphi_{\text{Fermentmodell}} = 0{,}945$ mol CO/mol Phot.

Die photochemische Spaltung der Kohlenoxydverbindung der Cytohämin-Poly-L-(phenylalanin-glutaminsäure) (L-Form von Nr. 13 in Tabelle 1b; Absorptionsspektrum vgl. Kurve 2a in Abb. 2b) liefert ebenfalls eine Quantenausbeute von 1 ($\varphi_{\text{Fermentmodell}} = 0{,}985$).

Von besonderem Interesse mußten Untersuchungen über die photochemische Spaltung bei Einstrahlung in das Absorptionsgebiet der Polypeptidkette sein. Bei Einstrahlung von spaltendem Licht der Wellenlänge $\lambda \sim 254$ nm absorbieren sowohl die Phenylalanin-Reste des Polypeptids (Kurve 4 in Abb. 2b) wie auch die Wirkungsgruppe (Kurve 3). Aus dem Verhältnis der photochemischen Zerfallskonstanten $z_{i\,\text{Wirkungsgruppe}}$ und $z_{i\,\text{Fermentmodell}}$ unter Berücksichtigung der Absorptionskoeffizienten für Wirkungsgruppe ($a^{\text{W}}_{254} = 3{,}45 \cdot 10^7$ cm²/mol) und Fermentmodell ($a^{\text{M}}_{254} = 5{,}98 \cdot 10^7$ cm²/mol) erhielten wir,

Tabelle 1b

Nr.	Träger	Prosthetische Gruppe (als Fe-Komplexsalz)	Konstitution des Fermentmodells (Bindungsart der Prosthetischen Gruppe)
6	Poly-Glutaminsäure[9]) a) D b) L	Mesoporphyrin-IX-diamin	 
7	Poly-Phenylalanin[10]) (D,L und DL)	Mesoporphyrin-IX-dihydrazid	
8	Poly-D,L-Glutaminsäure[11])	„	
9	Poly-D,L-(Phenylalanin-glutaminsäure[11]) (Molv. 1 : 2 1 : 1 2 : 1)	„	 
10	Poly-D,L-(Isoleucin-glutaminsäure)[11]) (Molv. 1 : 1)	„	
11	Polyphenylalanin[12]) a) D b) L c) DL	2,4-α,α'-Dicysteinyl-mesoporphyrin-IX-tetramethylester (Cytoporphyrinester)	  
12	Poly-D,L-Glutaminsäure[12])	Cytoporphyrin	
13	Poly-D,L-(Phenylalanin-glutaminsäure)[12]) (Molv. 1 : 4 2 : 3 3 : 2)	„	
14	Poly-D,L-Glutaminsäure[13])	Pyrroporphyrin-XV-amid-6-acrylsäureamid	 
15	Poly-D,L-(Phenylalanin-glutaminsäure)[13]) (Molv. 1 : 1)	„	

Substrat	Fermentmodell vgl. mit	Katalytische Wirkung der Fermentmodelle Oxydatische Wirkung: Manometr. Messung nach Warburg; Katalytische Wirkung für prosthetische Gruppe = 1: unter Berücks. der hemmenden Wirkung der Makromolekülkette	Katalytische Wirkung für prosthetische Gruppe = 1: ohne Berücks. der Hemmung	Polarogr. Reduktion des H_2O_2 k_{PM} (für $k_p = 1$)
1. L-Adrenalin 2. D-Adrenalin	I) Mesohämin IX II) Mesohämin IX-L-Glutaminsäure	a) 1. für I a) 2. b) 1. 1,2 b) 2.	a) 1. für I a) 2. b) 1. 1,1 b) 2. b) 1. für II b) 2. 1,05	
1. p-Phenylendiamin 2. Glutathion	Mesohämin-IX	sehr gering „	— —	nicht prüfbar, da wasserunlösl.
p-Phenylendiamin	1. Mesohämin-IX-dimethylester 2. Mesohämin	9,0	3,6	5,8
wie vor	Mesohämin-IX-dimethylester	9,1	3,6	
wie vor	Cytohämintetramethylester	a) 1,5 b) 1,5 c) 0,5	a) 0.8 b) 0,7 c) 0,7	„
wie vor	Cytohämin	5,8	6,4	20
wie vor	„	a) 3,6 b) 1,6 c) 1,0	a) 2,6 b) 1,2 c) 0,6	a) 3,0 b) 0,0 c) 0,0

wenn $\varphi_{\text{Wirkungsgruppe}} = 1$ gesetzt wird, $\varphi_{\text{Fermentmodell}} = 0{,}89$, d. h. unter Berücksichtigung der Meßfehlergrenze ebenfalls eine Quantenausbeute von 1. Da 42 % der Absorption auf die Peptidkette entfallen, darf man annehmen, daß diese an der Energiefortleitung beteiligt ist.

Mit der Erstellung einer geeigneten Meßanordnung für das infrarote Gebiet sind wir im Hinblick auf dessen Bedeutung für die oxydatische und biokatalytische Wirkung z. Zt. beschäftigt.

Mit unseren Beobachtungen über eine Energiefortleitung durch die Polypeptidkette stehen unsere experimentellen Befunde über die Aktivitätserhöhung der prosthetischen Gruppe in der Cytohämin-poly-Glutaminsäure usw., verglichen mit dem monomolekular dispers gelösten Zustand derselben, in Übereinstimmung, wenn auch Zwischenstoffwirkungen unverkennbar sind (vgl. Aktivitätsabfall durch Phenylalanin-Einheiten Tabelle 1, Nr. 13).

Wir stellen zur Deutung der polarographischen Befunde eine an der Quecksilber-Oberfläche in der α- bzw. β-Konfiguration gespreitet formulierte Peptidkette (Abb. 3) zur Diskussion, die zur Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen und zu deren Weiterleitung befähigt sein soll. Eine Aussage über den Mechanismus dieser Fortleitung mittels inter- (K. Wirtz (20)) oder intra- (24) molekularer Wasserstoffbrücken bzw. durch Überlappung der Amplitudenfunktion (25) ist unseres Erachtens z. Zt. noch nicht möglich.

Mit der Annahme eines geordneten Zustandes, insbesondere einer in der β-Form an der Hg-Oberfläche gespreiteten Polyglutaminsäure-Kette des adsorbierten Katalysatormoleküls stehen Befunde über gewisse Ordnungszustände von polaren Makromolekülen in Lösung in Einklang: Die konzentrationsabhängige (4) Jodreaktion des Polyvinylalkohols (Abb. 4), die eine gewisse Zuordnung der braunen bzw. blauen Jodfarbe (mit R. Krüger (9)) zu analogen Farbreaktionen der Dextrine zuläßt.

In nichtwäßrigen Lösungsmitteln (Chloroform, Dichloressigsäure) konnten P. Doty und Mitarbeiter (26) kürzlich mit Hilfe von Infrarot-Messungen den Nachweis der Existenz der α-Form mit intra-molekularen Wasserstoffbrücken (α-Helix nach Pauling (27)) bzw. der β-Form mit inter-molekularen Wasserstoffbrücken (31) für den

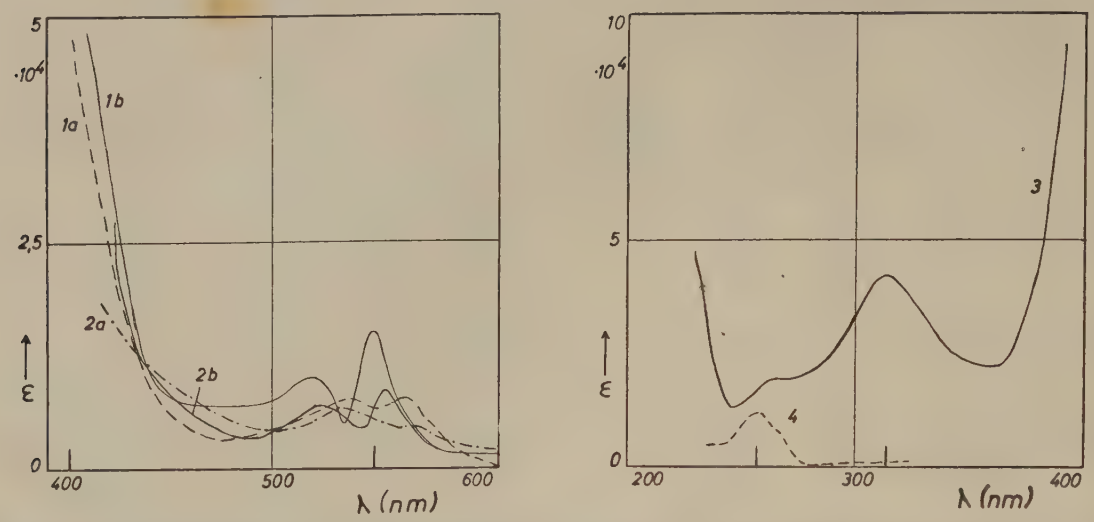


Abb. 2b. Absorptionsspektren von Derivaten der Mesohämin-IX-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (I), der Cytohämin-Poly-L-(phenylalanin-glutaminsäure) (II), des Mesohämin-IX (III) und der Poly-D,L-(phenylalanin-glutaminsäure) (IV). 1a: CO-Verbindung des Pyridin-Hämochromogens von I ($c = 2 \cdot 10^{-5}$); 1b: Pyridin-Hämochromogen von I; 2a: CO-Verbindung des Imidazol-Hämochromogens von II ($c = 1{,}62 \cdot 10^{-5}$); 2b: Imidazol-Hämochromogen von II ($c = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$); 3: CO-Verbindung des Imidazol-Hämochromogens von III; 4: IV für $M = 17800$

γ-Benzylester der Polyglutaminsäure erbringen. Auch die optische Drehung (27b) synthetischer Polypeptide ist offensichtlich konfigurationsabhängig (27a).

Für die Polyglutaminsäure (Polyglutaminsäure-Anion) wird man dagegen in wäßriger Lösung eine zum mindesten abschnittsweise, durch die elektrostatische Abstoßung (vgl. K. H. Meyer und H. Mark (28), W. Kuhn (29)) der negativ geladenen Carboxylanionen erzwungene gestreckte Polypeptidkette nach Art der β-Konfiguration annehmen müssen. Dafür sprechen die in Tabelle 2 wiedergegebenen Röntgeninterferenzen (mit J. Woldt) einiger Polyglutaminsäure-Derivate (nicht orientiert).

Die für den Poly-L-Glutaminsäurebenzylester beobachteten Interferenzen stimmen mit den von Bamford, Hanby

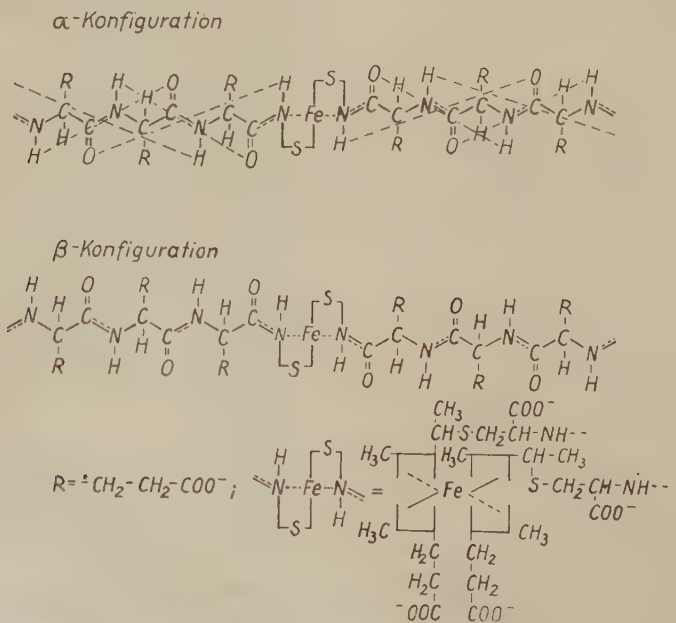


Abb. 3 Zur Diskussion gestellte Deutung der polarographischen Befunde durch eine an der Quecksilber-Oberfläche in der α- bzw. β-Konfiguration gespreitet formulierte Peptidkette (vgl. S. 87)

Tabelle 2

Röntgeninterferenzen einiger synthetischer Polypeptide und Fermentmodelle

| | | |

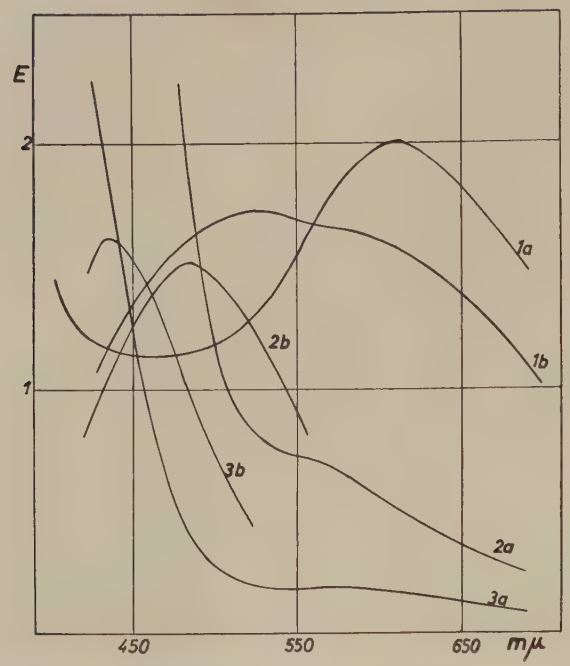


Abb. 4. Absorptionsspektren der Jodreaktionen von wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen. 1a: 0,064 m Polyvinylalkohol, 0,032 m Jod (blau); 2a: 0,004 m Polyvinylalkohol, 0,016 m Jod (braun); 3a: 0,016 m Polyvinylalkohol, 0,008 m Jod (gelb), sowie von Dextrinen; 1b: α-Dextrin (nach Cramer) (blau); 2b: β-Dextrin (nach Cramer) (braun); 3b: Hexa-[(6-mesyl-2,3-acetyl)-cyclohexaglucan]-α, 1,4

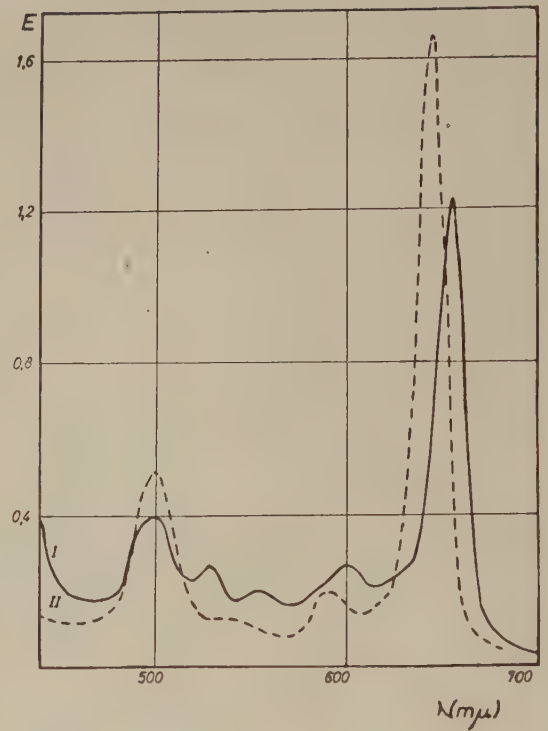


Abb. 5. Absorptionsspektren des Natriumsalzes von Mesochlorin-e_6 ohne (II) und mit Desoxycholsäure. (2,9 mg Mesochlorin-e_6, 466 mg Desoxycholsäure, 100 mg Natriumbicarbonat in 50 ml Lösung bzw. 2,62 mg Mesochlorin-e_6, 15 mg Natriumbicarbonat in 50 ml Lösung).

und Happey (30) gefundenen bzw. von L. Pauling und R. B. Corey (31) berechneten Werten überein (vgl. auch M. F. Perutz (32)); er besitzt α-Konfiguration, während die Polyglutaminsäure-Präparate (einschl. des Fermentmodells) β-konfiguriert sind (vgl. L. Pauling und Mitarbeiter (33)).

III. *Zwischenstoffwirkungen*

Beobachtungen an einer Reihe von Fermentmodellen deuten auf Wechselwirkung zwischen prosthetischer Gruppe bzw. zwischen Substrat einerseits und dem makromolekularen Träger andrerseits hin.

a) Auf Wechselwirkungen zwischen prosthetischer Gruppe und dem Makromolekül weisen die von uns häufig beobachteten Verschiebungen der Bandenmaxima (bis zu 12 nm) hin sowie die Veränderungen der Säuredissoziationskonstanten, der Redox-Gleichgewichtskonstanten usw. (2, 3, 4). Da die beobachteten Effekte qualitativ eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Verhalten von echten Einschlußverbindungen in Lösung (3, 34) zeigen, kann es als gesichert gelten,

Veränderungen von Löslichkeit und Verschiebung der Rotbande von Abbauprodukten des Chlorophylls a durch Desoxycholsäure.

Substanz	Löslichkeit in[1]) Na-Desoxycholat	Rotbande mμ in Äther	Rotbande in Na-Desoxychloat mμ
Phäophorbid a	***	667,0	673,0
Pyrophäophorbid a	**	666,5	674,3
Mesopyrophäophorbid a	*	658,5	661,0
optisch akt. Mesodesoxopyrophäophorbid a		639,4	643,0
racemisches Mesodesoxopyrophäophorbid a		639,4	642,0
Mesochlorin-e_6	**	656,0	656,0
Phäophorbid b	**	656,2	659,0
Protoporphyrin-IX	**	632,9	635,0

[1]) 5 ml H_2O, 50 mg Desoxycholsäure, 25 mg $NaHCO_3$
*** = > 100 mg; ** = > 10 mg; * = > 1 mg

daß die in Betracht kommenden Fermentmodelle, Eiweißkörper bzw. Proteine, an welchen die genannten Phänomene beobachtet wurden, befähigt sind, auf Grund vorhandener oder sich ausbildender räumlicher Verhältnisse Einschlußsysteme zu bilden.

Da definierte Einschlußsysteme von Derivaten der Blatt- und Blutfarbstoffreihe unbekannt sind — sie treten ausschließlich in Gestalt von Symplexen als Einschlußsysteme in natürlichen Fermenten in Erscheinung —, untersuchten wir eine Reihe von Chlorophyllderivaten auf ihr Verhalten gegenüber Desoxycholsäure (mit G. Schulz). Es wurden Löslichkeitserhöhung und eine Rotverschiebung des Bandenmaximums (Mesochlorin-e) beobachtet (Abb. 5).

Für die weiteren, in der Tabelle (in Abbildung 5) aufgeführten Chlorophyll-Derivate fehlt wegen ihrer Unlöslichkeit (in Abwesenheit von Desoxycholsäure) die Vergleichsbasis (Vergleich mit dem Spektrum in ätherischer Lösung kann zu Fehlschlüssen führen, vgl. Mesochlorin-e).

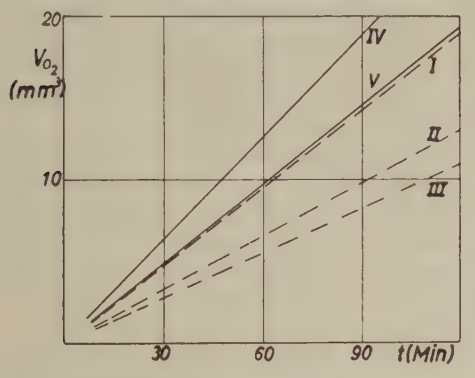


Abb. 6a. Dehydrierung von p-Phenylendiamin (5 ml, 0,05 m in $^1/_{15}$ m Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$). I: ohne Zusatz; II: mit 20 mg β-Dextrin; III: mit 40 mg β-Dextrin; IV: mit 0,1 ml Pyridin; V: mit 0,1 ml Pyridin und 0,5 ml Na-Desoxycholat (0,04 m in $^1/_{15}$ m Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}3$) 20,0° C

Nur das Desoxycholation ist zur Bildung dieser Einschlußsysteme, die damit von den kristallisierten Choleinsäuren (H. Wieland (35); O. Kratky (36)) deutlich unterschieden sind, befähigt; nur die freien Carbonsäuren der Chlorophyll-Derivate liefern diese Addukte, nicht deren Ester oder Hydrazide: Bemerkenswert ist auch der Einfluß der Vinyl- und C=O-Gruppen. Die Beobachtungen weisen auf die Bedeutung dieser Reste ($-CH=CH_2$; $-CHO$) in den prosthetischen Gruppen der betreffenden Pigmente und Fermente (Blut- und Blattfarbstoffe, Katalase, Peroxydase, Cytochrome usw.) hin.

b) Wechselwirkungen zwischen Substrat und Makromolekül liegen ganz offensichtlich auch der von uns erstmalig beim Studium der Cytochrom- (mit H. Gnichtel) und Oxydase- (mit E. Schröder) Modelle vom Polypeptid-Typus beobachteten hemmenden Wirkung der Polypeptidkette zugrunde (Tab. 1a), eine Erscheinung, der wir auch an den Oxydase-Modellen vom Polyvinylalkohol-Typus (Tab. 1a, Nr. 4, mit R. Krüger) begegneten und die wir in Beziehung setzen zu der konzentrationsabhängigen Jodreaktion des Polyvinylalkohols (s. auch Kap. IV).

Die Tatsache, daß die beobachteten Katalysehemmungen (Tab. 1a und b, Nr. 4, 11 und 13) durch kleine Polypeptid-Konzentrationen (vgl. Abb. 26, 10. Mitteilung[3]), ferner Tab. 3 und Abb. 9, 13. Mitteilung[11])) im Verhältnis zur Substratmenge (1 : 20 bis 1 : 40) ausgelöst werden, führten zur Vorstellung, daß ein die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierungs-

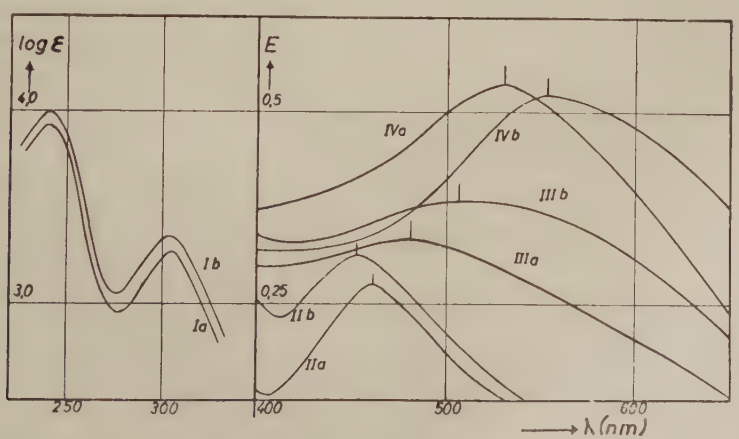
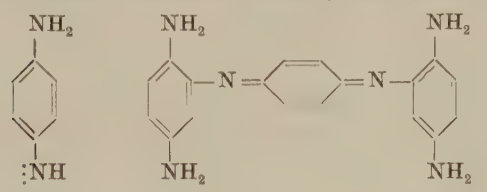


Abb. 6b. Absorptionsspektren von p-Phenylendiamin, ohne (Ia) und mit Zusatz von β-Dextrin (Ib), $p_H = 8$; des p-Phenylendiamin-Semichinons, ohne (IIa) und mit Zusatz von β-Dextrin (IIb), $p_H = 4{,}6$; des Oxydationsproduktes des p-Phenylendiamins, ohne (IIIa) und mit Zusatz von β-Dextrin (IIIb), $p_H = 4{,}1$, sowie bei $p_H = 7$ ohne (IVa) und mit Zusatz von Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure, 1 : 1) (IVb)

Tabelle 3

Typ	Sterische Eigenschaft des makromolekularen Trägers	Sterische Eigenschaft der Wirkungsgruppe	Chemische Zusammensetzung des makromolekularen Trägers	Chemische Zusammensetzung der Wirkungsgruppe	Nr. in Tab. 1	Katalytisches Verhalten Substrat	Katalytisches Verhalten beobacht. sterische Spezifität
I	inaktiv	aktiv	Polystyrol	Mesophäophorbid a u. b	—	DL-Cystein	—
II	aktiv	inaktiv	Cellulose	Mesoporphyrin-IX-diharnstoff	2b	DL- u. L-Cystein	—
			D- u. L.-Polyphenylalanin	Mesoporph.-dihydrazid	7	L-Glutathion	—
			D- u. L-Polyglutaminsäure	Mesoporph.-diamin	6	L- u. D-Adrenalin	—
III	aktiv	aktiv	Cellulose	Chlorin-e_6-säureamid	2a	L-Cystein	—

reaktion bestimmendes Zwischenprodukt der Substratdehydrierung für den Hemmeffekt verantwortlich sein muß. Wir vermuteten, daß das Semichinon dabei eine wichtige Rolle spielt. Dies ist in der Tat der Fall. Man entnimmt Abb. 6a, daß die Dehydrierung von p-Phenylendiamin (I bzw. IV) durch Zusatz von β-Dextrin (II, III mit R. Wiechert) bzw. von Desoxycholsäure (V) (mit H. Gnichtel) gehemmt wird. Daß der beobachtete Effekt auf Einschließung des Semichinons (A) oder eines von ihm abgeleiteten Oxydationsproduktes (B) (36a) bzw. dessen Radikal beruht, beweisen die



A B

in Abb. 6b wiedergegebenen Bandenverschiebungen: Nur das Absorptionsmaximum des gelben Semichinons (IIa) bzw. seines violetten Umwandlungsproduktes (IIIa bzw. IVa) ($p_H = 4{,}1$; bzw. $p_H = 7$), nicht das der Leukoverbindung (Ia) erfährt durch Dextrinzusatz (IIb, IIIb) oder Zusatz von Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1 : 1, vgl. IVb) (mit W. Bandel) eine starke Verschiebung (vgl. dazu VII).

Vielleicht erklärt sich der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Einfluß der Radikale mit der Bildung von Primäroxyden ($R-O_2\cdot$), welche nach K. Ziegler (37) Träger von Kettenreaktionen sind (bis zu 50000 Gliedern im Falle des Tritylradikals). Sicherlich ist auch eine zu erwartende Redoxpotentialverschiebung (s. unten) von Einfluß.

Da für quantitative Untersuchungen das (kurzlebige (38)) Semichinon des p-Phenylendiamins wenig geeignet ist, untersuchten wir (mit W. Broser und Ch. Bahr (39)) das System 3-Oxythiazin/β-Dextrin, zumal das Redoxverhalten dieses Thiazin-Derivats durch Untersuchungen von S. Granick, L. Michaelis und M. P. Schubert (40) bekannt ist.

Wie man Abb. 7 entnimmt, zeigt das Oxythiazin (Abb. 7a, I) in Gegenwart von β-Dextrin (II) eine Rotverschiebung des Bandenmaximums, welche sich in bekannter Weise (3) zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten verwenden läßt ($p_K = 3{,}0$, Abb. 7b).

Die Redoxtitration (reduzierende Titration mit $TiCl_3$ bzw. oxydierende Titration mit $K_2Cr_2O_7$ oder Br_2) führt, wie Abb. 8 für $p_H = 0{,}57$ als Beispiel erläutert, zur experimentellen Ermittlung der Potentiale E_m und E_i des freien (I) bzw. eingeschlossenen (II) Farbstoffes.

Aus den für das ganze p_H-Gebiet ermittelten Werten (Abb. 9) erhält man die E_m-Potentialkurve; die Potentialkurven E_1 und E_2 für die monovalenten Gleichgewichte gehorchen der Nernstschen Beziehung.

Beim Vergleich der E_m-, E_1- und E_2-Kurvenpaare für den freien (– – –) und eingeschlossenen (———) Farbstoff bzw. der durch Extrapolation für $p_H = 0$ ermittelbaren Normalpotentiale ergibt sich: Die Werte E_1, E_2 und E_m liegen für die Einschlußverbindung höher, d. h. derselbe Farbstoff stellt im Einschluß ein stärkeres Oxydationsmittel dar (Redoxpotentialverschiebung durch Bildung eines Einschlußsystems (3)); der Effekt ist verknüpft mit der gleichzeitigen Erniedrigung der p_K-Werte ($p_{KD_s} < p_{K_s}$); während die

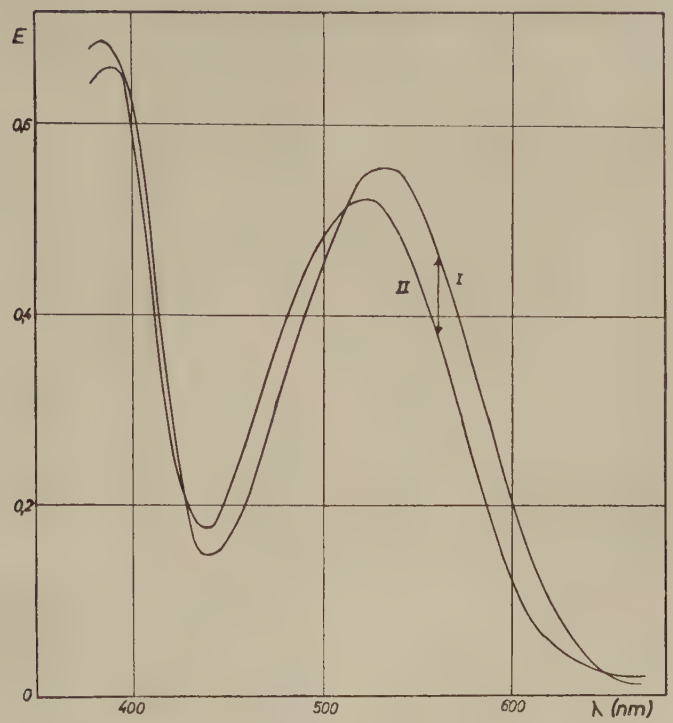


Abb. 7a. Spektrum von 3-Oxythiazin ohne (I) und mit β-Dextrin (II), $c_F = 6 \cdot 10^{-5}$, $c_D = 0{,}01$, $p_H = 4{,}49$

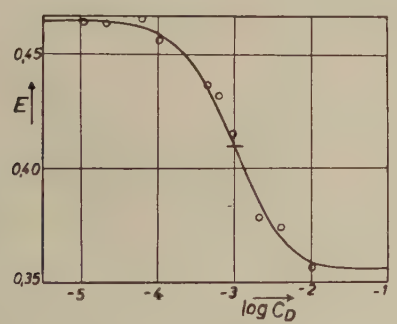


Abb. 7b. Gleichgewicht β-Dextrin/3-Oxythiazin (20° C, $p_H = 4{,}49$, 561 nm, $c_F = 6 \cdot 10^{-5}$, $p_K = 3$)

konstante Steigung (— 58 mV/p_H-Einheit) von E_m über das ganze p_H-Gebiet auf die gleiche (ungeladene) Ionisationsstufe für die Chinon- und Hydrochinonstufe und auf einen 2e-Vorgang hinweist, deutet die p_H-Unabhängigkeit für E_1 im stark sauren Gebiet auf das Vorliegen des Semichinons als Kation hin. Die Redoxpotentialverschiebung durch Bildung eines Einschlußsystems kann sich als Katalyse oder als Katalysehemmung auswirken (Einfluß auf Wirkungsgruppe und/oder Substrat).

Eine Redoxpotential-Verschiebung an makromolekularen Einschlußsystemen haben wir mehrfach an Oxydase-Modellen (3, 5, 11) — erstmals vor 4 Jahren (41) —

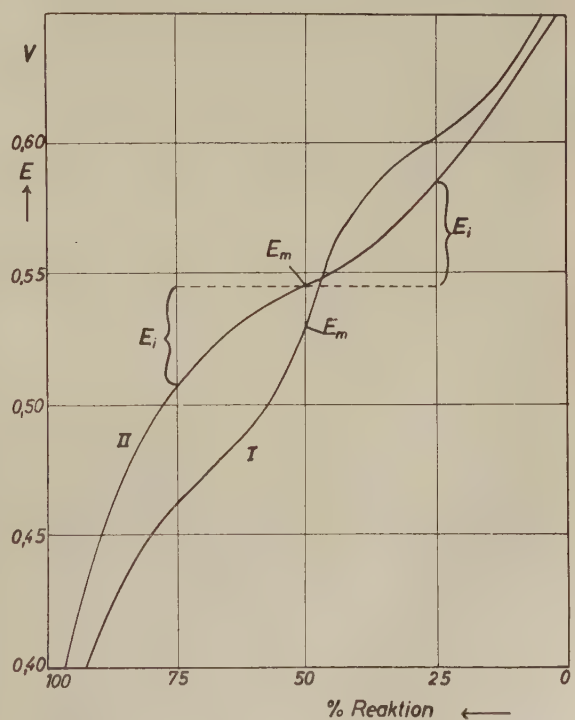


Abb. 8. Redox-Titration von 3-Oxythiazin in Abwesenheit (I) und in Gegenwart von β-Dextrin (II), ($p_H = 0{,}57$; $c_D = 0{,}01$; $c_F = 5 \cdot 10^{-5}$); E_m ($E^0{}_m$) = Normalpotential des bivalenten Gleichgewichts $r \rightleftharpoons t + 2e$ für $[t]/[r] = 1$. Nach L. Michaelis: t = Chinon-, r = Hydrochinon-Stufe).

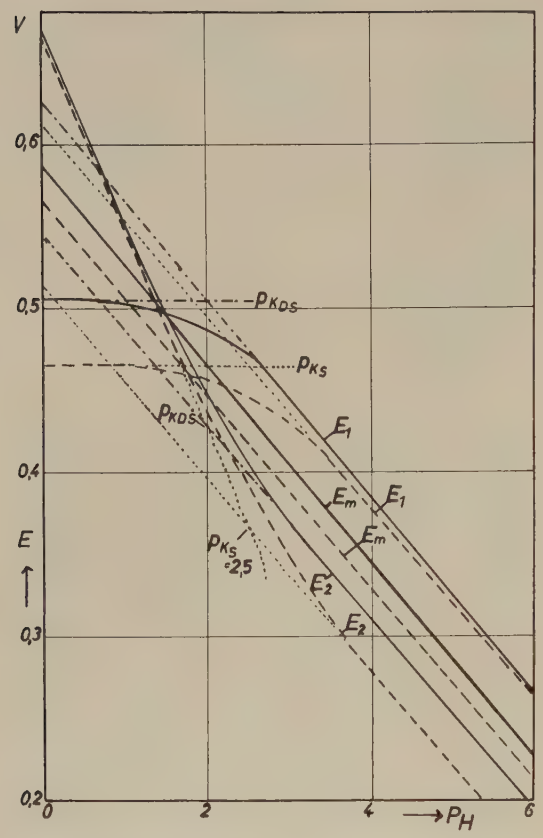


Abb. 9. p_H-Abhängigkeit der Potentiale E_m, E_1 und E_2 des 3-Oxythiazins in Abwesenheit (- - -) (nach L. Michaelis, l. c.) und in Gegenwart (—) von β-Dextrin (20,0° C). E_1 ($E^0{}_1$) und E_2 ($E^0{}_2$) = Normalpotentiale der monovalenten Gleichgewichte

$$r \rightleftharpoons s + e \quad E = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(s)}{(r)} \quad \text{für} \quad (s)/(r) = 1$$

bzw.

$$s \rightleftharpoons t + e \quad E = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(t)}{(s)} \quad \text{für} \quad (t)/(s) = 1$$

p_{Ks} und p_{KDs} = Prototropie-Gleichgewichtskonstante für die Semichinon-Stufe frei und im Einschluß:

$$p_{Ks} > p_{KDs}$$

beobachtet. Denselben Effekt beobachtete F. Cramer an Cyclodextrin-Einschlußverbindungen (42).

Die p_H-Abhängigkeit der E_m-, E_1- und E_2-Potentiale führt auch zu einer Abhängigkeit der Semichinon-Bildungskonstante k für den freien (I, Abb. 10) und den eingeschlossenen Farbstoff (II) von der H-Ionen-Konzentration.

Der Vergleich der (durch Extrapolation auf $p_H = 0$) ablesbaren k-Werte für den freien (I) und den eingeschlossenen Farbstoff (II) zeigt deutlich, daß bei $p_H > 2{,}5$ durch die Einschließung die Bildung des ungeladenen Semichinons begünstigt, bei

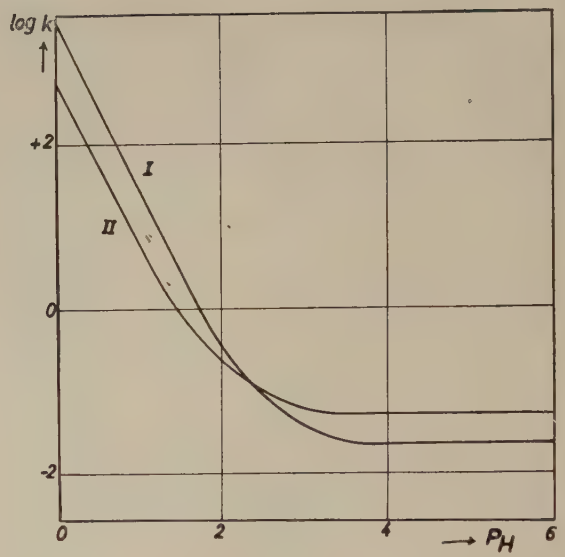
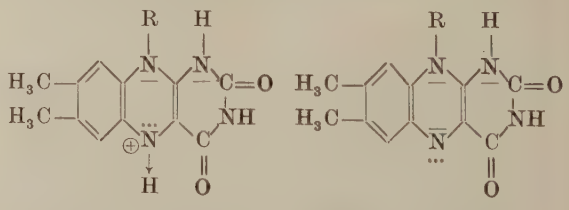


Abb. 10. p_H-Abhängigkeit der aus dem Gleichgewicht $t + r \rightleftharpoons 2\,s$ resultierenden Semichinon-Bildungskonstanten $k = (s)^2/(t)\,(r)$ des freien Thiazins (I) und dessen β-Dextrin-Einschlußverbindung (II) (20,0° C). Da Gesamtkonzentration Semichinon (s) = ungeladene Semichinonkonzentration (S) + Semichinon-kationkonzentration (SH^+) und $K_s = (S) \cdot (H^+)/(SH^+)$, erhält man

$$k = \underbrace{\frac{(S)^2}{(t) \cdot (r)}}_{k'} \left(1 + \frac{(H^+)}{K_s}\right)^2 \quad \text{bzw.} \quad \log k = \log k' + 2p_{Ks} - 2p_H$$

$p_H < 2{,}5$ dagegen die des Semichinons (als Kation) zurückgedrängt wird.

Es wird u. E. zu prüfen sein, ob auch die für die Enzymchemie grundlegenden, am Lactoflavin bzw. am gelben Ferment gemachten Beobachtungen von R. Kuhn (43) und O. Warburg (44) sowie von L. Michaelis (45) auf Einschlußverbindungsbildung beruhen. Das nach R. Kuhn (43) nur in starker Salzsäure beständige, rot gefärbte Radikal des Semichinonkations (I) des Lactoflavins, welches nach L.



I. Semichinon-Kation (rot) II. Semichinon (grün)

Michaelis (45) im neutralen Medium (ungeladen, II) nur in sehr geringer Menge nachweisbar und von grüner Farbe ist, läßt sich nach Untersuchungen aus dem Warburgschen Laboratorium (E. Haas (44)) als Symplex aus dem gelben Ferment

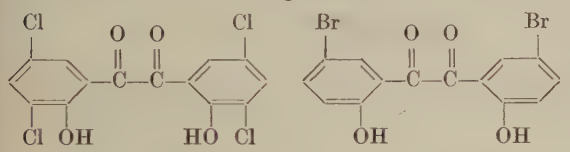
+ Triphosphopyridiniumnucleotid bei partieller Reduktion ($Na_2S_2O_4$, 0°) in der roten Form (I) des freien Radikals erzeugen, in einer Form also, in welcher es frei nur in stark saurer Lösung beständig ist.

Es wird auch auf die Bedeutung der von O. Warburg und Mitarbeitern kristallisiert erhaltenen Proteine für die Funktion des reduzierenden (46) und oxydierenden (47) Gärungsfermentes hingewiesen.

IV. *Einschlußsysteme makromolekularer Stoffe (in Lösung)*

Die Befunde an unseren Fermentmodellen und an Enzymen über Veränderungen der Bandenmaxima, Säuredissoziationskonstanten, des Redoxpotentials und der Radikalstabilisierung forderten zum weiteren (3) Studium hochmolekularer Einschlußsysteme auf.

Die von R. Kuhn (48) entdeckten, durch hohe bakteriostatische Wirksamkeit in vitro ausgezeichneten halogenierten Salizile erleiden in Gegenwart von Serum



Tetrachlorsalizil Dibromsalizil

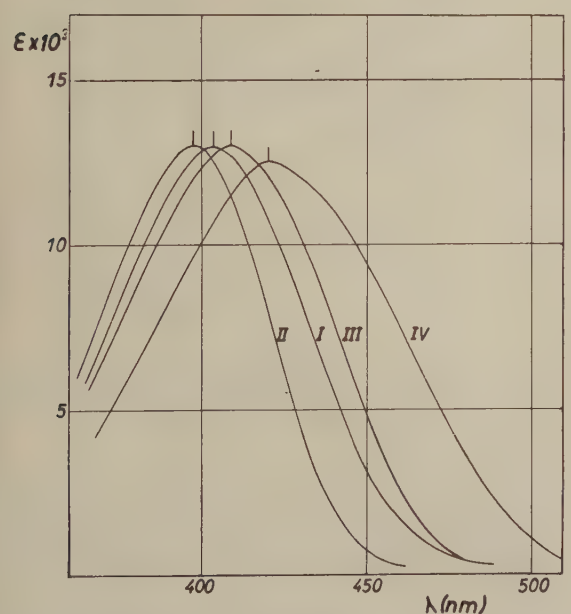


Abb. 11. Spektrum von Tetrachlorsalizil ($c_F = 4 \cdot 10^{-5}$) ohne Zusatz (I) mit α-Dextrin (II) ($c_F = 0{,}01$), mit Rinderserumalbumin (III) (1%), mit Rinderglobin (IV) (1%) bei $p_H = 9{,}0$

Wirksamkeitsverlust (Serumeffekt), und zwar wird die Hemmung durch das Serumglobulin, nicht aber durch die Albumin-Komponente bewirkt (49).

Da wir vermuteten, daß es sich bei dem beobachteten Effekt um die Bildung von Einschlußsystemen handelt — Salz- bzw. Komplexsalzbildung entfällt, da auch die bakteriostatisch wirksamen Ester durch Serum enthemmt werden —, wurde (mit W. Broser und W. Bandel) absorptionsspektrometrisch geprüft, ob wie bei echten Einschlußverbindungen in Lösung (3) die Komponenten in einem dem Massenwirkungsgesetz gehorchenden Gleichgewicht stehen. Wie Abb. 11 zeigt, erleidet das Maximum des Tetrachlorsalizils (I) durch Zusatz von α-Dextrin (II), durch Rinderserumalbumin (III) wie auch durch Rinderglobin (IV) eine starke Verschiebung.

Die Bestimmung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration (Abbildung 12a) an zugesetztem α-Dextrin (I) bzw. Albumin (V) bei einer durch große Extinktionsdifferenz ausgezeichneten Wellenlänge liefert in Bestätigung früherer Befunde nur für das Dextrin, nicht aber für das Albumin Meßpunkte, die in ausgezeichneter Weise auf der berechneten, ausgezogenen Kurve liegen, was bedeutet, daß für das Albumin ein einfaches Gleichgewicht nicht vorliegt. Entsprechend führt die Auftragung von $\log \frac{E - E_{DF(AF)}}{E_F - E}$ gegen $\log c$ des Dextrins bzw. Albumins (Abb. 12b) nur beim Dextrin zu einer Geraden mit der Neigung 1, welche auf das Vorliegen einer stöchiometrisch definierten Verbindung *DF* in Lösung hinweist, während das Albumin eine gebrochene Kurve liefert: Das Gleichgewicht läßt sich nicht durch eine einzige Gleichgewichtskonstante beschreiben, was verständlich ist, da nach J. M. Klotz und Mitarbeitern (50) auf Grund von Dialysegleichgewichten ein einziges Albuminmolekül viele Farbstoffmoleküle zu binden vermag. Dagegen liegt das Gleichgewicht für das Globin (Abb. 13a, I) ganz auf Seiten der Einschlußverbindung: Linearer Anstieg bis zur Bindung von 2 Farbstoffmolekeln durch 1 Molekül Globin (Molgew. 68000). Entsprechend verhält sich Globin auch gegenüber Methylorange (Abb. 13a, II).

Das verschiedenartige Verhalten beider Eiweißkörper ergibt sich durch Vergleich von Abb. 13b mit Abb. 13a.

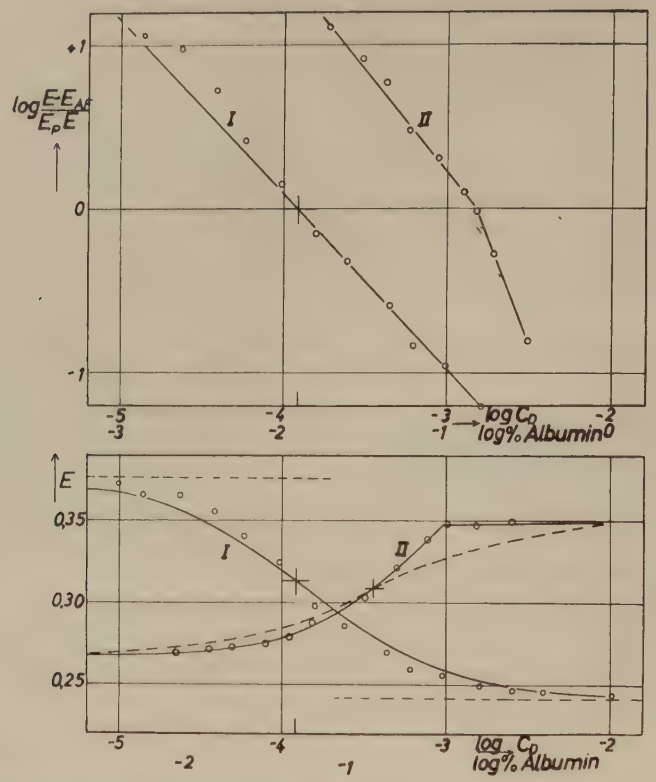


Abb. 12a und 12b. Gleichgewicht Tetrachlorsalizil + α-Dextrin (I) (— berechnet) (λ = 425,6 nm) bzw. Tetrachlorsalizil + Rinderserumalbumin (II) (λ = 436 nm) (— gefunden; - - - berechnet), o Meßpunkte

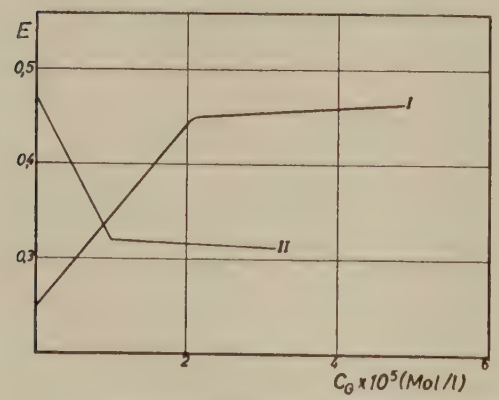


Abb. 13a. Gleichgewicht Tetrachlorsalizil/Rinderglobin (I): λ = 436,5 nm; $c_F = 4 \cdot 10^{-5}$. System Methylorange/Rinderglobin (II): $c_F = 2 \cdot 10^{-5}$; p_H = 7,3; λ = 500 nm

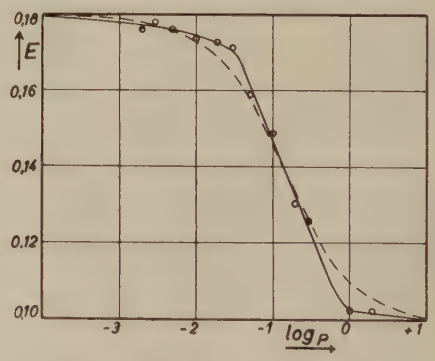


Abb. 13b. System Methylorange/Rinderserumalbumin: $c_F = 10^{-5}$; p_H = 7,08; λ = 508 nm; d = 1 cm; 20° C (o Meßpunkte; - - - berechnet)

Albumin und Globin repräsentieren (in Lösung) von den bestehenden Möglichkeiten zur Bildung von Einschlußsystemen makromolekularer Stoffe den Typ 1 bzw. 2:

1. Ketteneinschlußsysteme: Unspezifische, konzentrationsabhängige Einschließung der Gastmoleküle durch eine mindestens abschnittsweise in Lösung vorhandene oder sich ausbildende spiralige Anordnung der Makromolekülkette (Albumin-Typ). Hierher gehören auch Polyvinylalkohol, Amylose und Amylopektin usw.

2. Ring- bzw. Netz- oder Schichteinschlußsysteme: Spezifische (oder überwiegend spezifische), weitgehend konzentrationsunabhängige Einschlußsysteme

auf Grund vorgebildeter cyclischer Bereiche (Cyclopeptid-Typ) bzw. vorgebildeter, hochgeordneter, unter physiologischen Bedingungen lösungsbeständiger, durch Faltung von Peptidketten entstandener Netz- oder Schichtstrukturen (Globin-Typ).

3. Assoziateinschlußsysteme: Assoziation von 2 oder mehreren Molekülen in Lösung unter Einschluß des bzw. der Gast-moleküle (Insulin-Typ) (vgl. auch den Actomyosin-Komplex mit AB_6 (Myosin)-2 C (Actin)-Struktur nach L. Pauling und R. B. Corey (51).

Dem 3. Typ begegnen wir bei der Desoxycholsäure: Assoziation zweier Wirtsmoleküle in stöchiometrischen Verhältnissen unter Einschluß des Gastmoleküls: Wir haben gefunden (mit W. Broser und W. Bandel), daß die Kratkyschen Vorstellungen über den Aufbau von kristallisierten Choleinsäuren (36, 52) — Kanaleinschlußverbindungen aus dem im Zentrum zu denkenden Fettsäuremolekül, umgeben von 2 sichelförmig gestalteten Desoxycholsäuremolekülen — auf den gelösten Zustand übertragbar sind: Gleichgewichtsmessung des Systems Natriumdesoxycholat-Methylorange (Abbildung 14a) durch Auswertung der beträchtlichen Rotverschiebung des freien und eingeschlossenen Farbstoffs (45 nm) führt nur bei Auftragung der Extinktion gegen den berechneten Wert für $\log [D]_2$ (II in Abb. 14b), nicht jedoch gegen $\log D$ (I) zu Meßpunkten, die dem einfachen Gleichgewicht $[D]_2 + F \rightleftharpoons [D]_2 F$ gehorchen und in der log/log Auftragung eine Gerade mit der Neigung 1 liefern.

Der p_K-Wert (3,46) liegt übrigens in derselben Größenordnung wie bei den Dextrinen (α-Dextrin: 3,95; β-Dextrin 3,60 (3)).

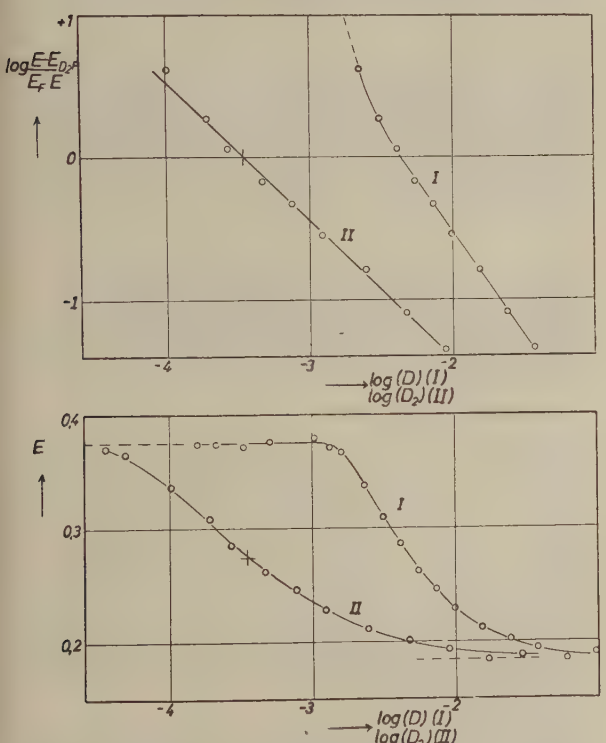


Abb. 14. Gleichgewichte Natrium-desoxycholat-Methylorange ($c_F = 2 \cdot 10^{-5}$; 0,5 n Na_2CO_3; $\lambda = 490$ nm; $d = 1$ cm; 20° C). I: für $D + F \rightleftharpoons DF$; II: für $[D]_2 + F \rightleftharpoons [D]_2 F$. Es liegen zwei Gleichgewichte vor: $2\,D \rightleftharpoons [D]_2$; $[D]^2/[D_2] = K_{D2}$ (Dimerisation) sowie: $[D]_2 + F \rightleftharpoons [D_2]F$; $[D_2]^2[F]/[D_2F] = K_{D_2F}$ (Einschließungsgleichgewicht). Nach Vereinigung ist in $[D]^2/[D_2F] = K_{D_2} K_{D_2F}/[F]$ K_D zu ermitteln ($K_D = 4{,}6 \cdot 10^{-2}$)

V. *Einschlußsysteme kanzerogener Verbindungen*

Wir haben uns schließlich die Frage vorgelegt, ob kanzerogene Verbindungen Einschlußsysteme bilden können, und haben diesen Fragenkomplex experimentell auf polarographischem (mit E. Höfling) und optischem (mit W. Bandel) Wege, sowie durch Studium solcher Einschlußsysteme im Zentrifugalfeld (mit G. Kurth) in Angriff genommen.

Abb. 15a zeigt, daß die kathodische Reduktion von Methylorange an der Quecksilbertropfelektrode durch Zusatz von Serumeiweißkörpern (I, II), durch synthetische Polypeptide (IV), ferner durch Cytochrom c (III), sowie durch ein Polymyxin-Konzentrat*) gehemmt wird. Ein Teil des Azofarbstoffes wird durch die angegebenen Zusätze maskiert. Die Proteinkonzentration in Gewichtsprozenten, bei der 50% des Azofarbstoffes einer $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ m Methylorange-Lösung maskiert sind, beträgt für Globin 1,0, für Polymyxin und Rinderserumalbumin 1,3 und für Cytochrom c $2{,}0 \cdot 10^{-1}$. Diese, bei Zusatz von Proteinen (Rinderserumalbumin, Kaninchenplasma) bereits beobachtete (53, 54) Erniedrigung der polarographischen Reduktionsstufe [ausgedrückt durch den Quotienten (i_{dP}/i_d) (i_d = Diffusionsstrom von $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ m Methylorange; i_{dP} = Diffusionsstrom in

*) Hergestellt nach R. G. Shepherd und P. G. Stansly, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3771 (1948), Hydrochlorid F. P. (Z.) 225—230° gefunden $[\alpha]$ 20/D = — 39°; Polymyxin D-Hydrochlorid F. P. (Z.) 228—230°, $[\alpha]$ 20/D = — 40° (nach P. H. Bell, J. F. Bone, Annals N. Y. Acad. Sci. **51**, Art. 5, 897).

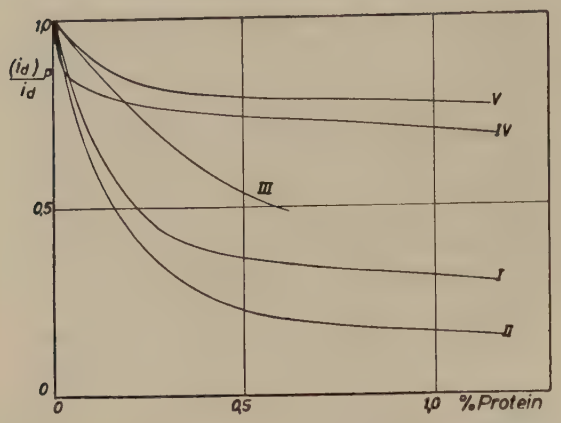


Abb. 15a. Verringerung des polarographischen (Reduktions-) Diffusionsstromes von Methylorange ($1{,}25 \cdot 10^{-4}$ m) durch Serumalbumin (I), Globin (II), Cytochrom-c (III), Poly-L-(phenylalanin-glutaminsäure); (2 : 3) (IV); Polymyxin-Konzentrat (V); Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$; i_d = Diffusionsstrom; i_{dp} = Diffusionsstrom in Gegenwart von I—V

Relative Höhe der verbleibenden katalytischen Stufe nach Zusatz von Hemmstoffen

	Butter-gelb	1,2,5,6-Di-benzanthrazen
Mesohämin	81%	87%
Mesohämindiglutaminsäure	83%	88%
Mesohämin-poly-glutaminsäure	40%	63%
Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure)	64%	85%

Abb. 15b.

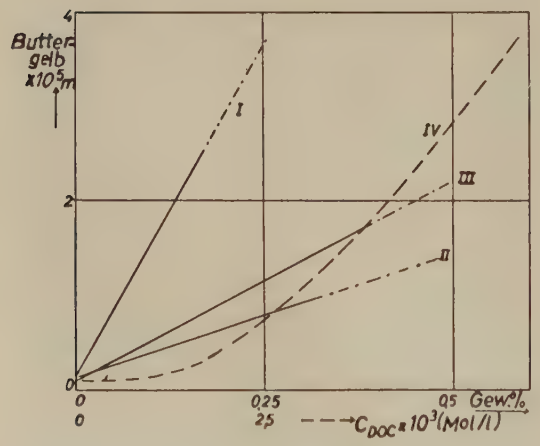


Abb. 15c. Löslichkeitserhöhung von Buttergelb ($\lambda = 414$ nm, 20° C, $d = 1$ cm) durch α-Cyclodextrin (in Wasser) (II); Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure); (2 : 3); (III) (in 0,5 n Na_2CO_3); Desoxycholsäure (in 0,5 n Na_2CO_3) (IV)

Abb. 15. Bildung von Einschlußsystemen karzinogener Verbindungen und verwandter Azofarbstoffe mit Eiweißkörpern

Gegenwart von Proteinen)] führen B. Breyer und Mitarbeiter (53) und andere (54) auf eine Wechselwirkung der Säuregruppe der Farbstoffe mit den basischen Gruppen der Eiweißkomponente bzw. auf Adsorptionsvorgänge zurück. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Einschlußsysteme, wie man Abb. 15c entnimmt. Das nahezu unlösliche, cancerogene Buttergelb erfährt durch Zusatz von α-Dextrin (I), Rinderserumalbumin (II), durch synthetische Polypeptide (Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 2 zu 3) (III) eine Löslichkeitserhöhung, und zwar beobachtet man einen streng linearen Verlauf der Meßkurven, ausgenommen im Falle der Desoxycholsäure (IV), (was, wie oben gezeigt, auf das Vorliegen zweier Gleichgewichte $2\ D \rightleftharpoons [D]_2$; $[D]_2 + F \rightleftharpoons [D]_2F$ zurückzuführen ist; nur bei Auftragung von $[D]_2$ erhält man eine Gerade (Abb. 13, II). Die für α-Dextrin (vorgebildeter Einschlußhohlraum) verständliche, für Albumin und das synthetische Peptid zunächst überraschende Linearität läßt sich mit dem Verteilungssatz erklären (Annahme einer wäßrigen und einer Peptid-Phase): Da die Konzentration in der wäßrigen Phase konstant ist (Bodenkörper), muß die Farbstoffkonzentration in der Peptidphase dem Volumen derselben, d. h. der Peptid-Konzentration, proportional sein. Wir folgern aus dem analogen Verhalten bei Zusatz der genannten Stoffe in allen Fällen auf das Vorliegen von Einschlußsystemen (Typen 1, 2 und 3, vgl. Kapitel IV) in Lösungen.

Abb. 15b (Tabelle) zeigt den Einfluß von Buttergelb und von 1,2,5,6-Dibenzanthracen auf die durch Mesohämin-Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure / Molverhältnis 1 : 1) katalysierte kathodische Reduktion des Wasserstoffperoxyds $Fe_h^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_h^{3+} + OH' + OH$.

Es ist ersichtlich, daß durch den Zusatz (5 minut. Schütteln einer 0,4 γ Fe/cm³ enthaltenden Lösung der Modelle in 0,1 n NaOH) der katalytische Grenzstrom i_K erniedrigt wird*).

Aus Abb. 16 entnimmt man den mit Hilfe des Philpot-Svensson-Verfahrens verfolgten Sedimentationsvorgang der Me-

*) Cytochrom c (Präparat Boehringer, Mannheim) zeigt unter denselben Bedingungen folgende Erniedrigung der katalytischen Stufe: Tetrazen 37%, Pyren 31%, Triphenylen 29%, 1,2,5,6-Dibenzanthrazen 25%, 1,2-Benzanthrazen 20%, 9,10-Dimethylanthrazen 17%, Buttergelb 15%.

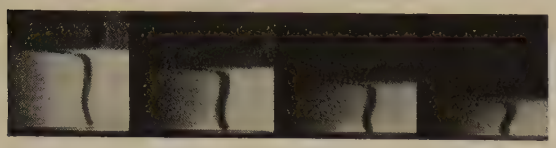


Abb. 16a

Abb. 16b

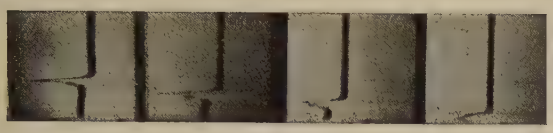


Abb. 16c

Abb. 16d

Abb. 16e

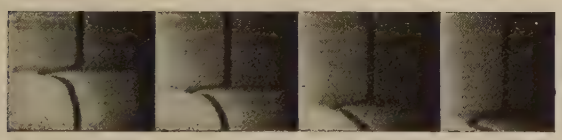


Abb. 16f

Abb. 16. Verhalten makromolekularer Einschlußsysteme des Buttergelbs im Zentrifugalfeld. 50000 U/min; 23,5° C; Aufnahmeabstand ~ 30 min; 0,5%ige Lösung des Globins in Phosphatpuffer; $p_H = 7{,}3$; 1,0%ige Lösung des Fermentmodells und des Polypeptides in Phosphatpuffer; $p_H = 7{,}3$. a) Mesohämin-Poly-DL-[phenylalanin-glutaminsäure], (Molverhältnis 1:1, vgl. Tabelle 1, Nr. 9). b) wie a) + Buttergelb. c) Poly-DL-[phenylalanin-glutaminsäure] (Molverhältnis 1 : 1) d) wie c) + Buttergelb. e) Globin. f) Globin + Buttergelb

sohämin - Poly - [phenylalanin - glutamin - säure] (Molverhältnis 1 : 1) (a) — man erkennt den mit der Grenzlinie hell/dunkel (Pufferlösung/Chromopeptid) zusammenfallenden Gradienten, — ferner denselben Sedimentationsprozeß in Gegenwart von Buttergelb (b). Es ist ersichtlich, daß der Farbstoff gemeinsam mit dem Fermentmodell bzw. mit dem unsubstituierten Polypeptid sedimentiert (vgl. c und d in Abb. 16), Serumglobin verhält sich analog (vgl. e und f).

VI. *Synthetische Arbeiten*

Der Nachweis von definierten, hochmolekularen Einschlußverbindungen in Lösung (Globin-Typ), das Vorkommen cyclischer Bereiche in biologisch wirksamen Eiweißkörpern wie Insulin (55), die erstmalige Auffindung solcher cyclischer Bereiche in Fermenten (Cytochrom c (56)), die Entdeckung sowie Konstitutionsaufklärung einer Reihe von biologisch wirksamen Cyclopeptiden [Oxytocin (57)], Vasopressin (58), Polymyxine (59), Gramicidine (60), Phalloidin (61)) forderten zum Studium der bereits zur Diskussion gestellten (4) Einschlußverbindungsbildung sowie zur Synthese von Fermentmodellen mit Cyclopeptidbereichen auf.

Wir haben zunächst die Synthesen der strukturisomeren Bautypen I und II (Abbildung 17) in Angriff genommen. Die Synthesen für die Bestandteile A (R=H,n=1 cyclisches Disulfid, 20-gliedriger Ring), sowie B_1 und B_2 (Porphyrin-(N)- bzw.- (C)-Aminosäurepeptide) wurden bereits durchgeführt.

A. Die Synthese des cyclischen Disulfids des L-Cysteinyl-tetraglycyl-L-cysteins (mit H.-J. Kräge und H.-J. Neubauer) wurde, wie Abb. 18 zeigt, vollzogen.

Das mit Hilfe der Curtius-Bergmann-Methode unter Einbeziehung der von E. Brandt (62) und Mitarbeitern erzielten methodischen Verbesserungen hergestellte Tetrapeptid (I) wurde nach selektiver Abspaltung der Carbobenzoxygruppe nach C. R. Harington (63) in Gestalt der freien Base (II) mit dem Dipeptid-azid (III) zu dem Hexapeptid (IV) kombiniert, welches nach Abspaltung aller Carbobenzoxy- und Benzylgruppen (V) mit Na/NH_3 nach du Vigneaud (64) in das cyclische Disulfid des L-Cysteinyl-tetra-glycyl-L-cysteins (VI) — ebenfalls nach du Vigneaud (65) — umgewandelt wurde.

B. Der Bestandteil B_2 wurde in Gestalt einer Reihe von Mesoporphyrin-IX-(N)-Aminosäuren hergestellt (mit W. Gehrmann), wie Abb. 19 zeigt.

Alle 3 Herstellungsverfahren, Umsetzung des Säurechlorids (I) bzw. des Säureazids (II) mit Aminosäureestern bzw. von N-Carbonyl-Aminosäureestern (III) mit dem freien Porphyrin führten zu identischen Mesoporphyrin - IX - (N) - Aminosäurepep-

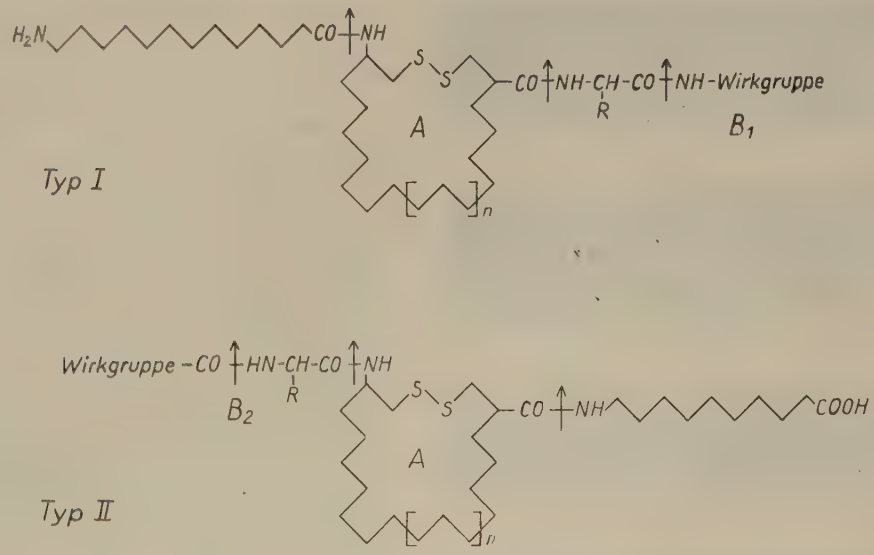
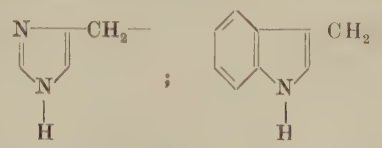


Abb. 17. Synthesen der strukturisomeren Bautypen I und II

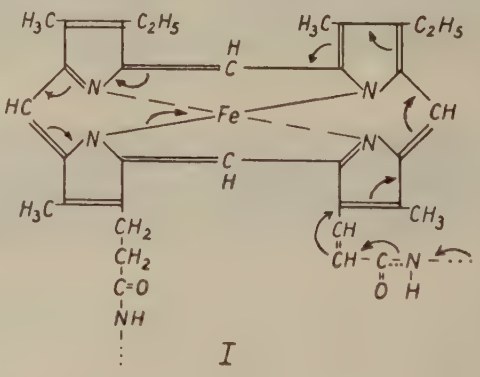
tiden. (Damit konnte die auch früher in Betracht gezogene Harnstoffverknüpfung (66) beim Azidumsatz ausgeschlossen werden.) Die strukturisomeren bzw. homologen Porphyrin- bzw. Phorbin-(C)- und (N)-Aminosäurepeptide wurden (mit K. Prater) über das Amid durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Abb. 20) bzw. nach der Anhydridmethode von Wieland-Boissonnas (67) gewonnen (Abb. 20b).

Die Verknüpfung der Bausteine A und B_1 bzw. B_2 sollte dann zu einem Porphyrin-(Chlorin-, Phorbin-) substituierten Cyclopeptid führen, dessen freie Amino- oder Carboxyl-Gruppe (als Anhydrid) als Initiator zur Angliederung einer Polypeptidkette dienen wird. Der Aufbau läßt erkennen, daß, wenn in B_1 bzw. B_2 der Rest R

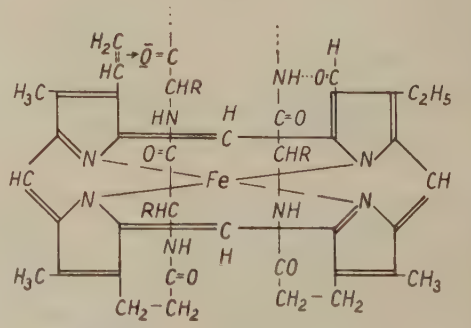


ist, ein durchlaufendes System einer Elektronenfortleitung vom komplexgebundenen Eisen der Wirkungsgruppe über den heterocyclischen Rest R (Hämo- bzw. Hämichromogenbildung) und den Einschlußbereich A zum Polypeptidrest konstruierbar ist.

Auf Grund entsprechender Überlegungen wurden Synthesen von Fermentmodellen durchgeführt oder in Angriff genommen mit mesomerie- bzw. tautomeriefähiger Bindungsweise (I) (mit R. Pasedag) (vgl. Tabelle 1b, Nr. 14 und 15), ferner laufen Untersuchungen über die Synthese von Fermentmodellen mit ungesättigten Seitenketten ($-CH=CH_2$; $-CHO$) (Ty II) im Hinblick auf einen in Betracht zu ziehenden Elektronentransport über diese Gruppen.



I



II

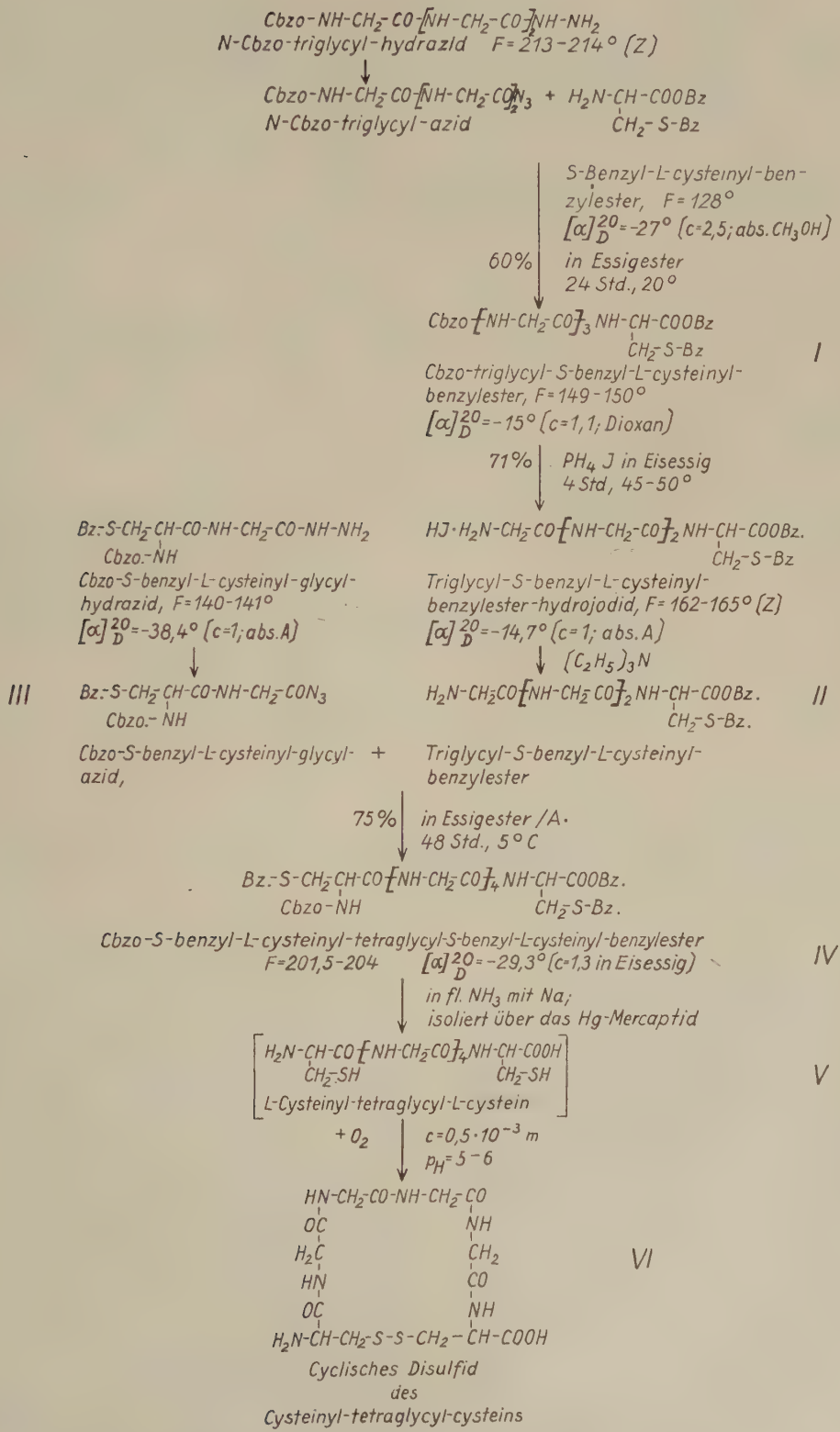


Abb. 18. Synthesen des cyclischen Disulfids des L-Cysteinyl-tetraglycyl-L-cysteins

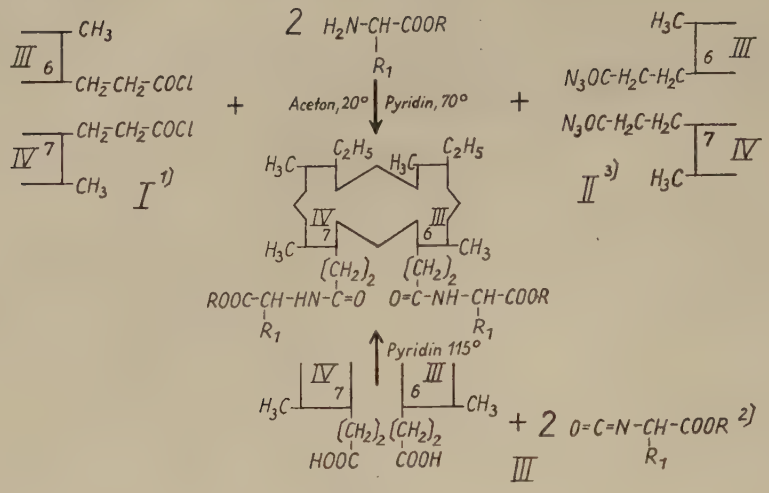


Abb. 19.

Mesoporphyrin-IX-(N)-aminosäurepeptid (R=CH_3—) R_1 =	Darstellungsmethode und Ausbeute	F. P. °C	Fe-Komplexsalz (der freien Säure) % Fe ber.	% Fe gef.	Absolute Dehydrierungs-Geschwindigkeit für 5, 6γ Fe in mm^3 h^{-1} für D, L-Adrenalin*)
—H	I[1]), 40%; II, 70%; III, 15%	261	7,25	6,93	124
$-CH_3$ (D, L)	I[2]), 30%; II, 80%; III, 5%	280	7,00	6,62	122
$-CH-(CH_3)_2$ (D, L)	I, 50%	281	6,54	6,80	120
$-CH_2-CH-(CH_3)_2$ (D, L)	I, 80%	279	6,33	6,81	122
$-CH-C_2H_5$ (D, L) $\vert$ CH_3	I, 90%	274	6,33	6,85	124
$-CH_2-C_6H_5$ (D, L)	I, 40%; III, 7%	234	5,88	6,12	122
$-(CH_2)_2-COOCH_3$ (L)	I, 90%	218	6,11	6,16	126

*) je 20 mg D, L-Adrenalin in 7,5 cm^3 Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3 + 0{,}2$ cm^3 Pyridin 20° C.
[1]) Nach K. Zeile und P. Piutti, Z. phys. Chem. **218**, 52 (1933).
[2]) Nach H. Goldschmidt und M. Wick, Ann. **575**, 226 (1952).
[3]) H. Fischer und E. Haarer, Z. phys. Chem. **229**, 63 (1934).

VII. *Zur Frage der sterischen Spezifität*

Zur Prüfung dieser Frage haben wir die in Tab. 3 aufgeführten Typen von makromolekularen Verbindungen mit Wirkungsgruppen auf ihre Fähigkeit zur sterisch gerichteten Oxydation gegenüber verschiedenen Substraten untersucht, in keinem Falle konnte eine sterische Spezifität des Dehydrierungsvorganges beobachtet werden. Dies ist im Falle der Cellulose-Modelle (mit H.-J. Kraege) überraschend (68).

Die Prüfung des (wasserlöslichen) Systems Mesohämin-IX-poly-D- und L-Glutaminsäure/D- und L-Adrenalin (mit G. Parsiegla) ergab nahezu identische $\Delta v_{O_2}/\Delta t$ Werte (siehe *D*: ⊕, *L*: + Meßpunkte in Abb. 21); aus an wasserunlöslichen Oxydase-Modellen (Tab. 1a und b, Nr. 7, 11) gewonnenen Meßergebnissen können keine Schlüsse im Hinblick auf eine sterische Spezifität (mit W. Hunger) des Reaktionsablaufs gezogen werden (vgl. Bild 20 in Angew. Chem. **66**, 123 (1954)). Offensichtlich ist der asymmetrische Bau von makromolekularem Träger oder/und Wirkungsgruppe (Typ I, II, III, Tabelle 3) für eine sterisch spezifische Oxydation noch nicht ausreichend, wir vermuten, daß Cyclopeptid-Einschlußbereiche erforderlich sind (vgl. Befunde von F. Cramer an Cyclodextrinen (69)); die damit von dem Substrat als Gastmolekül zu fordernden Voraussetzungen haben wir im Falle des L-Adrenalins geprüft: Eine nach bisherigen Methoden (absorptionsphotometrische Auswertung von Bandenmaximaverschiebungen (3), Löslichmachung — vgl. Kapitel VI —) nicht erkennbare Einschlußverbindungsbildung (UV-Spektrum des Adrenalins liefert keine meß-

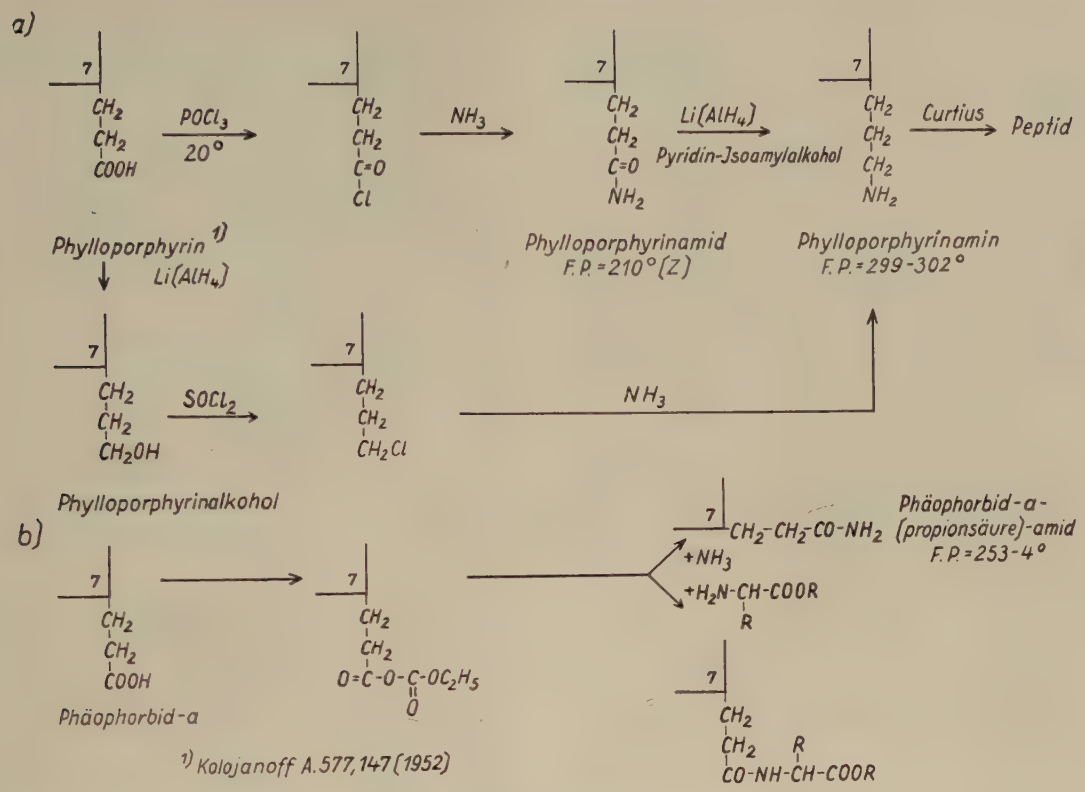


Abb. 20. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

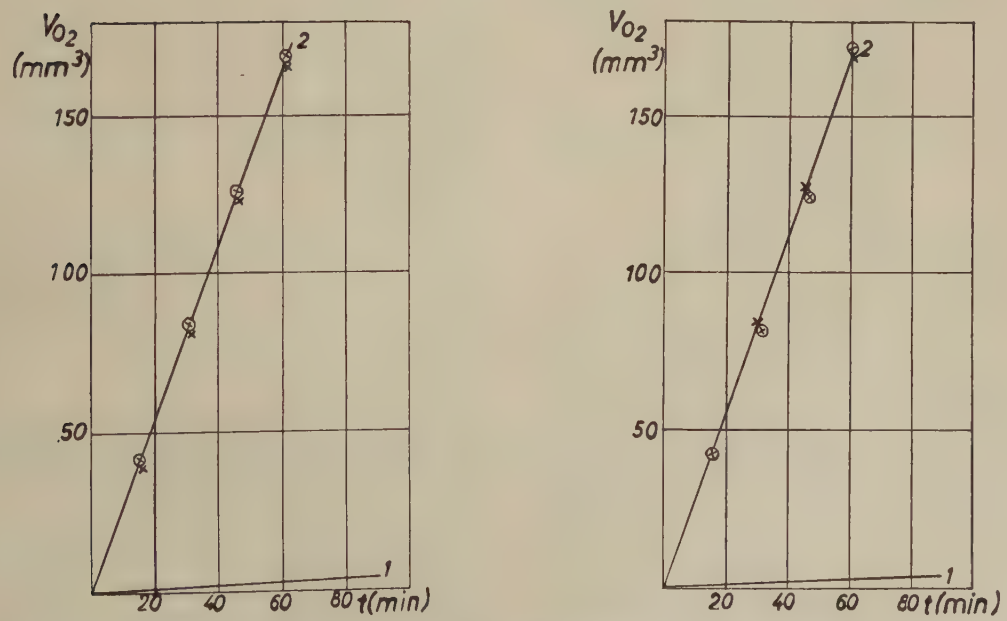


Abb. 21. Mesohämin-IX-poly-L-Glutaminsäure (2); Mesohämin-IX-poly-D-Glutaminsäure (2); Dehydrierung von je 20 mg D- bzw. L-Adrenalin in 7,5 ml Phosphatpuffer; $p_H = 7{,}3$ bei 20° C + 0,2 ml Pyridin (Blindwert 1); Meßpunkte: + = L-Adrenalin; ⊕ = D-Adrenalin

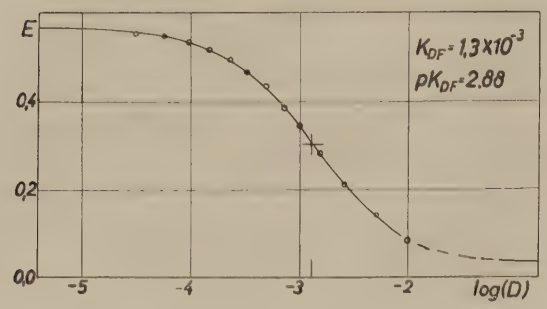


Abb. 22. a) Gleichgewicht α-Cyclodextrin-Methylorange. $c_F = 10^{-5}$; 0,08 n HCl; $\alpha = 508$ nm; $d = 1$ cm; 20° C;

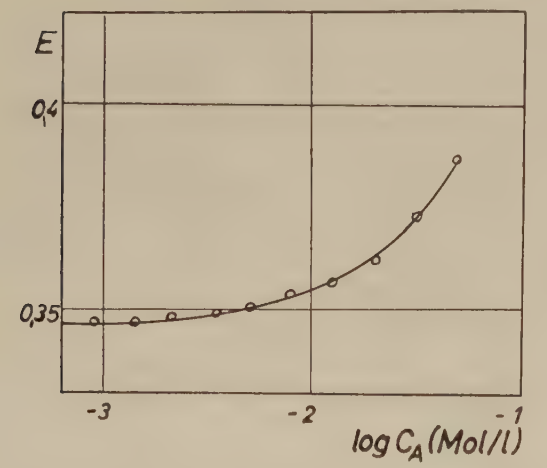


Abb. 22b. System α-Dextrin-Methylorange-Adrenalin. $c_F = 10^{-5}$; $c_D = 10^{-5}$; 0,08n HCl; 508 nm; $d = 1$ cm; 20°C

$c_A \times 10^3$	K_{DA}
3,55	0,138
5,14	0,150
7,95	0,139
12,65	0,151
20,4	0,158
31,8	0,135
50,0	0,130

$c_D = 10^{-3}$

Mittelwert:
$K_{DA} = 0{,}143 \pm 0{,}02$

Indirekte Methode zur Ermittlung von Einschlußgleichgewichten mit farblosen Einschlußkomponenten. Durch graphische Bestimmung der Dextringleichgewichtskonzentration $[D]$ (Abb. a) bei Anwesenheit einer zweiten Einschlußkomponente, A (Adrenalin) für die beiden Gleichgewichte
$F + D \rightleftharpoons DF$; $K_{DF} = [F][D]/[DF]$ (Abb. a)
$A + D \rightleftharpoons DA$; $K_{DA} = [A][D]/[DA]$
$c_A = [A] + [DA]$; c_A = Adrenalin-Bruttokonzentration
$c_D = [D] + [DA]$; c_D = Dextrin-Bruttokonzentration findet man bei Konstanthaltung von c_D unter Variation von c_A: $K_{DA} = [D](c_A - c_D + [D])/c_D - [D]$

bare Verschiebung der Absorptionsbanden) konnten, wie Abb. 22 zeigt, auf indirektem Wege im Falle des L-Adrenalins nachgewiesen und die Gleichgewichtskonstante K_{DA} ermittelt werden (mit W. Broser und W. Bandel). Prinzip: Man mißt die bei Zusatz einer 2. Einschlußkomponente (A = Adrenalin) resultierende Verschiebung eines bekannten Einschlußgleichgewichts (Abb. 22a) und findet damit die Gleichgewichtskonstante K_{DA} des unbekannten Einschlußsystems (Abb. 22b). Wir haben uns, nachdem die Notwendigkeit von Cyclopeptid-Stukturen als Einschlußbereiche erkannt war, dem Aufbau entsprechender Fermentmodelle (Abb. 17) zugewendet.

Zur exakten Prüfung der Bedeutung des Einschlußbereiches für die sterische Spezifität ist es erforderlich, die Wirkungsgruppe B_1 bzw. B_2 sowohl in einer optisch aktiven, wie auch in einer inaktiven Form in das Fermentmodell einzubauen. Aus der Chlorophyll-*a*-Reihe sind nach H. Fischer und Mitarbeitern (70) Abbauprodukte (Mesophyllochlorin (B) (vgl. Abb. 23) bzw. Mesodesoxopyrophäophorbid *a* (A) in einer optisch aktiven (natürlich analytischen) Form bzw. in einer inaktiven Form (durch Racemisierung bzw. durch Synthese) zugänglich. Wir haben die Rotationsdispersion im Bereich 700—1000 nm nach einem von uns entwickelten Verfahren (71) der natürlich analytischen Körper aufgenommen und konnten auch die erfolgreiche Racemisierung bestätigen, da sich nach H. Fischer (72) mit Hilfe der bislang verwendeten visuellen Methode „infolge der intensiven Färbung dieser Körper eine Drehung von $\pm$ 30° der Beobachtung entziehen kann".

Mit der Abwandlung des genannten Chlorins (B) und Phorbins (A) mit Hilfe der besprochenen Verfahren (Abb. 20a und 20b) und Kombination zu den Fermentmodellen (Abb. 17) sind wir z. Zt. beschäftigt.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des Marshall-Plans (ERP) durchgeführt. Wir danken den zuständigen Stellen für deren Bereitstellung. Unser Dank gilt auch dem „Fonds der Chemischen Industrie" für finanzielle Beihilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir dür die Zurverfügungstellung einer Ultrazentrifuge, den Behringwerken für die uns zur Verfügung gestellten Serumalbumin- und -globulin-Präparate.

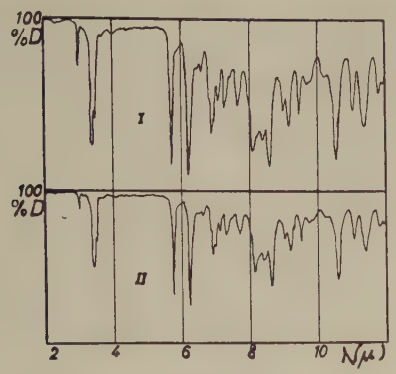
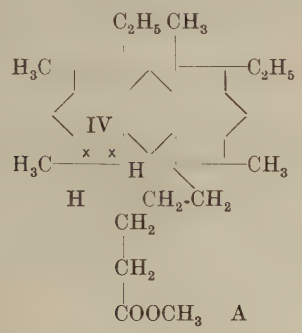


Abb. 23a

Infrarotspektren von synthetischem (I), racemischem (II), Mesophyllochlorinmethylester (B).



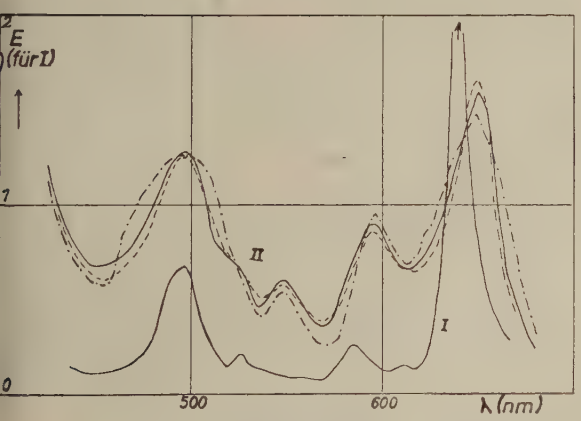


Abb. 23b

Absorptionsspektren von I: nat. analyt.[1]) (F. 178°) sowie racem.[2]) (F. 212°) Mesodesoxopyro-phäophorbid-a-methylester (A); II: Mesophyllochlorin-methylester (B); — nat. anal. F. 168°[4]); -----. racem. F. 170°[2]); - - - synthet. F. 173°[3])

[1]) Fischer, H. und W. Lautenschlager.

[2]) Fischer, H. und H. Gibian, A. **548**, 183 (1941); **550**, 208 (1942).

[3]) Treibs, A. und E. Wiedemann, A. **471**, 146 (1929).

[4]) Fischer, H. u. Mitarb. ,A. **506**, 145, 152 (1933); **524**, 231, 249 (1936).

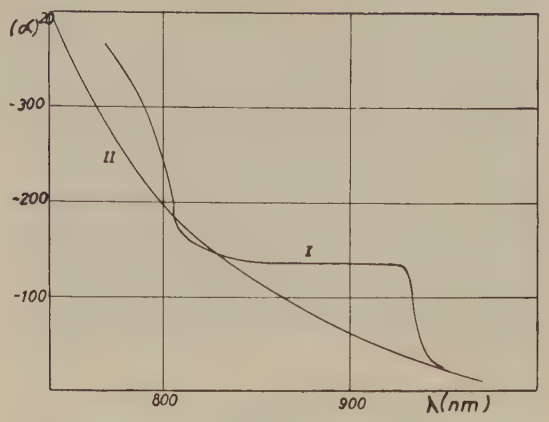
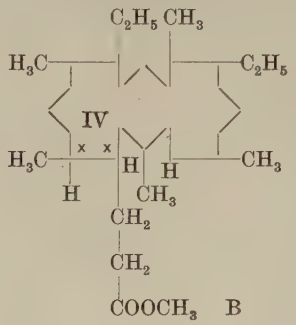


Abb. 23c

Rotationsdispersion von I: nat. analyt. Mesodesoxo-pyrophäophorbid-a-methylester (F. 178°)[1]) (A); II: nat. analyt. Mesophyllochlorin-methylester (F. 168°)[4]) (B)



Den Herrn G. Schramm, Tübingen, sowie G. V. Schulz, Mainz, insbesondere Herrn G. Meyerhoff, dankt G. Kurth für die Einführung in die Arbeitsmethodik der Ultrazentrifuge; J. Woldt dankt Herrn H. Zahn, Heidelberg, für die methodische Einweisung in die Aufnahmetechnik von Röntgenfaserdiagrammen.

Zusammenfassung

Von den mit Wirkungsgruppen aus der Hämin- und Chlorophyllreihe substituierten makromolekularen Verbindungen führt nur die Peptidkette als makromolekularer Träger zu einer Aktivierung der Wirkungsgruppe. Löslichkeit und Hydrophilie des Oxydase- bzw. des Cytochrom-Modelles, Bindungsart der prosthetischen Gruppe sowie das Verhalten des Substrates spielen eine Rolle, wie mit Hilfe von manometrischen Messungen, sowie durch Ermittlung der relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (polarographisch) gezeigt wird. Zur Deutung werden Energiefortleitung durch die Peptidkette und Zwischenstoffwirkungen derselben diskutiert.

Bei der photochemischen Spaltung der Kohlenoxydverbindungen der Mesohämin- bzw. der Cytohämin-Poly-(phenylalanin-glutaminsäure) wurde sowohl für die Einstrahlung in die Blaubande der Wirkungsgruppe wie auch in die Phenylalaninbande der Polypeptidkette eine Quantenausbeute von 1 gefunden. Dies beweist eine Beteiligung der Peptidkette am Energietransport zur Wirkungsgruppe.

Es werden 3 Typen von makromolekularen Einschlußsystemen besprochen, es wird gezeigt (optisch, polarographisch, Verhalten im Zentrifugalfeld), daß kanzerogene Verbindungen Einschlußsysteme liefern.

Schließlich wird über Teilsynthesen von Fermentmodellen berichtet, die nach dem Prinzip Polypeptidkette — Einschlußbereich — Wirkungsgruppe aufgebaut sind. Von den in Arbeit befindlichen Synthesen der 20- bis 29gliedrigen cyclischen Disulfide wird die Synthese des L-Cysteinyl-tetraglycyl-L-cystein-disulfids besprochen, ferner die zur Verknüpfung mit dem Einschlußbereich erforderlichen Porphyrin- und Phorbin-(N)- und (C)-Aminosäurepeptide der Hämin- und Chlorophyll-a-Reihe mit optisch aktiven und inaktiven Wirkungsgruppen.

Schrifttum

1) 18. Mitteilung von W. Lautsch u. Mitarb. Vorgetragen am 4. 7. 1955 vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker und dem Wissenschaftlichen Colloquium in Münster; auszugsweise vorgetragen vor dem XIV. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie am 22. 7. 1955 in Zürich, sowie am 12. 9. 1955 auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München.

Zusammenstellung der Mitteilungen 1—17:

1.—8. Mitt.: siehe Literaturaufstellung Kolloid-Z. **133**, 1 (1953).

9. Mitt.: Lautsch, W., R. Schütze und W. Broser, ebenda.

10. Mitt.: Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann und H. Gnichtel, Angew. **66**, 123 (1954).

11. Mitt.: Broser, W. und W. Lautsch, Naturwiss. **40**, 220 (1953).

12. Mitt.: Broser, W. und W. Lautsch, Z. Naturforschg. **8b**, 711 (1953).

13. Mitt.: Lautsch, W. und E. Schröder, Z. Naturforsch. **9b**, 277 (1954).

14. Mitt.: Lautsch, W., W. Broser, W. Bandel, W. Biedermann, W. Gehrmann, E. Schröder, H. Gnichtel, I. Zehmisch, G. Kurth, R. Krüger und H.-J. Kräge, Kolloid-Z. **138**, 129 (1954).

15. Mitt.: Broser, W. und Chr. Bahr, Z. Naturforsch. **10b**, 121 (1955).

16. Mitt.: Lautsch, W., H. Gnichtel, J. Gnichtel und E. Höfling, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955).

17. Mitt.: Lautsch, W., H.-J. Kräge, R. Krüger und G. Schulz, Kolloid-Z. (im Druck).

2) Lautsch, W. u. Mitarb., J. Polymer Sci. 8, 191 (1951); Kolloid-Z. **125**, 72 (1952).

3) Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann und H. Gnichtel, Angew. **66**, 123 (1954).

4) Lautsch, W. u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954).

5) Lautsch, W., W. Broser, U. Doering und H. Zoschke, Naturwiss. **38**, 210/211 (1951); vgl. auch W. Broser und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 209/210 (1951); sowie W. Broser und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 209 (1951); W. Broser und W. Lautsch, Z. Naturforsch. 8b, 711 (1953).

6) Broser, W. und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 208 (1951).

7) Siehe 4); ferner Lautsch, W. u. Mitarb., 17. Mitt. Kolloid-Z. (im Druck).

8) Siehe 4); ferner Lautsch, W. u. Mitarb., 17. Mitt. Kolloid-Z. (im Druck).

9) Siehe 3) und 4); Lautsch, W. und R. Parsiegla (unveröffentlicht).

10) Lautsch, W., W. Biedermann und W. Hunger (unveröffentlicht).

11) Lautsch, W. und E. Schröder, Z. Naturforschg. **9b**, 277 (1954).

12) 16. Mitt.: Lautsch, W., H. Gnichtel, I. Gnichtel und E. Höfling, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955).

12a) Lautsch, W. und R. Pasedag (unveröffentlicht).

13) Brdicka, R. und C. Tropp, Biochem. Z. **289**, 301 (1936).

14) Swedin, B., Acta chem. scand. **1**, 500 (1947).

15) Warburg, O., Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Berlin 1948); O. Warburg und E. Negelein, Biochem. Z. **193**, 339 (1928); **214**,64 (1929); O. Warburg, Angew. Chem. **45**, 1 (1932); F. Kubowitz und E. Haas, Biochem. Z. **255**, 247 (1932).

16) Bücher, Th. und J. Kaspers, Naturwiss. **33**, 93 (1946); vgl. Th. Bücher, Angew. Chem. **62**, 256/262 (1950); ferner Th. Bücher, Proteine als Träger der Fermentwirkung in Biologie und Wirkung der Fermente (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).

17) Kubowitz, F. und E. Haas, Biochem. Z. **257**, 337 (1933).

18) Szent-Györgyi, A., Nature (London) **148**, 157 (1941).

19) Szent-Györgyi, A., Science **93**, 609 (1941); vgl. auch A. Szent-Györgyi, The Chemistry of Muscular Contraction (New York 1947).

20) Wirtz, K., Z. Naturforsch. **2a**, 264 (1947); **2b**, 94 (1947); **3b**, 131 (1948); J. chem. Physics **172**, 745 (1949); Z. Elektrochem. **54**, 47 (1950).

21) Schmitt, W. und R. Purrmann, Z. Naturforsch. **2b**, 98 (1947); **3b**, 411 (1948); K. G. Denbigh, Nature (London) **154**, 642 (1944).

22) Vgl. Literaturaufstellung S. 12 über „Die ersten Arbeiten über die Depot-Theorie (1922—1930) in F. Dessauer, „Quantenbiologie", Berlin-Göttingen-Heidelberg (1954).

23) Timofeeff-Ressovsky, N. W., N. Riehl und K. G. Zimmer, Naturwiss. **29**, 625 (1941).

23a) Warburg, O. und E. Negelein, Biochem. Z. **311**, 163 (1942); siehe auch 15).

23b) Warburg, O. und E. Negelein, Biochem. Z. **202**, 202 (1928).

23c) Broser, W. und W. Lautsch, Naturwiss. (im Druck).

24) Carpéni, G. und J. Chouteau, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **236, 1**, 1354 (1953); **236, 2**, 1423 (1953).

25) Evans, M. G. und J. Gergely, Biochim. biophysica Acta **3**, 188 (1949).

26) Doty, P., A. M. Holtzer, J. H. Bradbury und E. R. Blout, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4492, 4493 (1954).

27) Pauling, L., R. B. Corey und H. R. Branson, Proc. nat. Acad. Sci. USA **37**, 205 (1951).

27a) Robinson, C. und M. J. Bott, Nature (London) **168**, 325 (1951).

27b) Lautsch, W., R. Schütze und W. Broser, Kolloid-Z. **133**, 1 (1953); siehe insbesondere 11).

28) Meyer, K. H. und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).

29) Kuhn, W. Experientia (Basel) **5**, 318 (1949); W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky und H. H. Eisenberg, Nature (London) **165**, 517 (1950); W. Kuhn, Makromolekulare Chem. **6**, 224 (1951); W. Kuhn und B. Hargitay, Experientia (Basel) **7**, 1 (1951); W. Kuhn, Z. angew. Physik **4**, 108 (1952).

30) Bamford, C. H., W. E. Hanby und F. Happey, Proc. Roy. Soc. (London) A **205**, 30 (1951).

31) Pauling, L. und R. B. Corey, Proc. nat. Acad. Sci. USA **37**, 235, insbesondere 244 (1951).

32) Perutz, M. F., Nature (London) **167**, 1053 (1951); H. E. Huxley und M. F. Perutz, Nature (London) **167**, 1054 (1951).

33) Pauling, L. und R. B. Corey, Proc. nat. Acad. Sci. USA **37**, 241 (1951).

34) Broser, W. und W. Lautsch, Z. Naturforsch. **8b**, 711 (1953); W. Broser, ebenda **8b**, 722 (1953).

35) Wieland, H. und H. Sorge, Z. physiol. Chem. **97**, 1 (1916); ferner H. Wieland und H. Rheinboldt, Liebigs Ann. Chem. **451**, 256 (1926); **473**, 249 (1929).

36) Go, Y. und O. Kratky, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A **92**, 310 (1935); O. Kratky und G. Giacomello, Mh. Chem. **69**, 427 (1936).

36a) Brandowski, E., Ber. dtsch. Chem. Ges. **27**, 481 (1894); E. Erdmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. **37**, 2906 (1904); R. Willstätter und E. Maier, Ber. dtsch. Chem. Ges. **37**, 1507 (1904).

37) Ziegler, K. u. Mitarb., Liebigs Ann. **479**, 261 (1930); **504**, 162 (1953).

38) Michaelis, L. u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1981 (1939).

39) Broser, W. und Chr. Bahr, Z. Naturforsch. **10b**, 121 (1955).

40) Granick, S., L. Michaelis und M. P. Schubert, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1802 (1940).

41) Lautsch, W., W. Biedermann und W. Broser, Naturwiss. **38**, 260—269 (1951).

42) Cramer, F., Chem. Ber. **86**, 1582 (1953); vgl. auch W. Broser und W. Lautsch Naturwiss. **40**, 220 (1953).

43) Kuhn, R. und Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. Chem. Ges. **67**, 361 (1934).

44) Warburg, O., vgl. E. Haas, Biochem. Z. **290**, 291 (1937).

45) Michaelis, L., M. P. Schubert und C. V. Smythe, J. Biol. Chem. **116**, 587 (1936); L. Michaelis und G. Schwarzenbach, J. Biol. Chem. **123**, 527 (1938).

46) Negelein, E. und H. J. Wulff, Biochem. Z. **289**, 436 (1937); **293**, 351 (1937).

47) Warburg, O. und W. Christian, Biochem. Z. **303**, 40 (1939).

48) Kuhn, R. und L. Birkofer, Chem. Ber. **84**, 658 (1951).

49) Möller, E. F. und C. Knoevenagel, Klin. Wschr. **27**, 489 (1949).

50) Klotz, J. M. u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 1486, 2299 (1946); **74**, 202, 209 (1952).

51) Pauling, L. und R. B. Corey, Nature (London) **171**, 59 (1953).

52) Giacomello, G., Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. VI, **27**, 101 (1938); V. Caglioti und G. Giacomello, Gazz. chim. Ital. **69**, 245 (1939).

53) Breyer, B., H. H. Bauer und F. J. Radcliff, Austral. J. Sci. **15**, 132 (1953); Austral. J. Chem. **6**, 332 (1953).

54) Markus, G., J. P. Baumberger, W. Stricks und J. M. Kolthoff, J. Biol. Chem. **206**, 59 (1954); J. Amer. chem. Soc. **71**, 1519 (1949).

55) Sanger, F., Biochem. J. **44**, 126 (1949); **45**, 563 (1949); F. Sanger und H. Tuppy, Biochem. J. **49**, 463 (1951).

56) Tuppy, H. und G. Bodo, Mh. Chem. **85**, 807, 1024, 1182 (1954).

57) Tuppy, H., Biochem. biophysica Acta (Amsterdam) **11**, 449 (1953); H. Tuppy und H. Michl, Mh. Chem. **84**, 1011 (1953).

58) Du Vigneaud, V., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4880 (1953).

59) Bell, P. H., J. F. Bone, J. P. English, C. E. Fellows, C. S. Howard, M. M. Rogers, R. S. Shepherd, R. Winterbottom, A. C. Dornbush, S. Kushner und Y. Subearow, Ann. Acad. Sci. **51**, 897 (1949).

60) Synge, R. L. M., Bioch. J. **41**, 596 (1947); A. R. Battersby, L. C. Craig, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1887 (1951).

61) Wieland, Th. und W. Schön, Liebigs Ann. **593**, 157 (1955).

62) Erlanger, B. F. und E. Brand, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3508 (1951).

63) Harington, C. R. und T. H. Mead, Biochem. J. **29**, 1602 (1935).

64) Sifferd, R. H. und V. du Vigneaud, J. Biol. Chem. **108**, 753 (1935).

65) Du Vigneaud, V., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4880 (1953).

66) Lautsch, W., W. Biedermann und W. Broser, Naturwiss. **38**, 478 (1951).

67) Boissonnas, R. A., Helv. chim. Acta **34**, 874 (1951); J. R. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3547, 5535 (1951); R. L. Osato, J. Amer. chem. Soc. **74**, 676 (1952); Th. Wieland und H. Bernhard, Liebigs Ann. **572**, 190 (1951).

68) Bredig, G. und F. Gerstner, Biochem. Z. **250**, 414 (1932).

69) Cramer, F., Angew. Chem. **64**, 136 (1952).

70) Fischer, H. und H. Gibian, Liebigs Ann. **550**, 208 (1942).

71) Broser, W. und W. Lautsch, Z. Naturforsch. **6b**, 369 (1951).

72) Fischer, H. und H. Orth, Chemie des Pyrrols, Bd. II, Teil 2, S. 307 (Leipzig 1940).

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore (Indien)

Light Scattering Studies on Solutions of Chlorinated Rubber

By S. R. Sivarajan

(Eingegangen am 20. Juli 1955)

1. *Introduction*

In the process of chlorination rubber undergoes certain changes which result in some marked differences in physical and chemical properties between the raw rubber and the chlorinated product [Tinsley(1)]. Both substances form colloidal solutions in organic solvents, and one can expect to find differences in properties such as for example, in the size, shape and molecular weight of the colloidal particles. Comparatively little work has, however, been done on this aspect of the problem. Investigations on the scattering of light by chlorinated rubber in solutions have therefore been made with the object of getting some

information concerning the size and shape of chlorinated rubber molecules.

2. *Experimental Details*

Preparation of solutions:

Four samples of chlorinated rubber designated as *A*, *B*, *C*, and *D* were used for the present investigation. The samples *A*, *B* and *C* were prepared by Sivaramakrishnan, Iyer and Rao (2) whilst sample *D* was an I.C.I. Product called Alloprene. Solutions of the respective samples were made up in dust-free carbon tetrachloride and were filtered through ultrafine sintered glass filters to remove traces of dust and other suspended impurities. The actual concentration of each solution was determined by evaporating in vacuo measured quantities of the solution and weighing the residues.

Depolarisation measurements:

Using Krishnan's techniques (3) and with sunlight as the source of incident radiation, the depolarisation factors ϱ_u, ϱ_v, ϱ_h of the light scattered by the sols in a horizontal transverse direction were measured visually by the Cornu method. Necessary precautions were taken to eliminate all stray light coming from the rectangular glass cell containing the scattering medium. Errors due to convergence were avoided by using a nearly parallel beam of light for incidence. Measurements were made in the case of *A* and *B* with a blue filter and for *C* and *D* with a green filter, both filters transmitting a fairly narrow band of wavelengths. Measurements were repeated for different concentrations of the solutions.

Intensity measurements and the determination of molecular weight:

Relative intensities of scattering in the transverse horizontal direction by solutions of *A* and *B* were measured using the optical arrangements and photomultiplier equipment which have already been described in detail elsewhere [Sivarajan (4)] and employing benzene as the standard scattering substance. The λ 4358 radiation of mercury was used as the incident radiation. Since ϱ_h was 100% for solutions of *A* and *B* and there was no dissymetry of scattering, molecular weights were determined by measuring the reduced intensity of scattering in the horizontal transverse direction, i.e. R_{90} as a function of concentration and applying the well-known Debye equation (5)

$$\frac{K c}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2 B c \quad , \qquad [1]$$

where K the refraction constant is given by

$$K = 2 \pi^2 n_o^2 (n - n_o/c)^2 / N \lambda^4 ,$$

c being the concentration in grams per cc, n and n_o the refractive index of solution and solvent respectively, λ the wavelength and N the Avogadro number. M represents the molecular weight of the solute and B is analogous to the Van't Hoff i factor in the corresponding equation for osmotic pressure. The value of $n - n_o/c$ was determined accurately using a Pulfrich refractometer. From the linear plots of Kc/R_{90} as a function of c, the intercept $1/M$ was obtained and hence M was evaluated. The slope of the straight line plot gave the quantity B.

Table I

Sample	Colour	% Chlorine	Viscosity of 20% solutions in centipoise	Density
A	White	69	2.3	1.58
B	White	66	6.2	1.485
C	Brown	65	14.3	1.639
D	Brown	63.6	—	—

Table II

Sample	ϱ_u%	ϱ_v%	ϱ_h%	ϱ_u % Corrected for solvent	M. Wt.
A	4.5	2.23	100	.24	20,300
B	3.1	1.5	100	.175	89,000

Table III

Sample	Concentration c in gm/100 ccs.	ϱ_u%	ϱ_v%	ϱ_h%
	1.19	3.4	.52	18
	0.794	3.0	.52	21
	0.397	2.55	.52	26
C	0.15	2.4	.52	31
	0.066	2.1	.52	35
	$c \to 0$	—	—	40
	1.664	3.0	.62	32
	1.11	2.4	.62	40
	0.555	1.9	.62	49
D	0.208	1.6	.62	63
	0.092	1.2	.62	71
	$c \to 0$	—	—	78

3. *Results and Discussion*

The depolarisation data for sols *A* and *B* as given in Table II represent the average values over a range of concentration 1% — .01% since ϱ does not show any change with concentration. Since $\varrho_h = 100\%$ and ϱ_v has a small though finite value in both cases, it can be concluded that the particles are present in the form of slightly anisotropic micelles with their longest dimension not exceeding $\lambda/20$. A value for the depolarisation factor due to the solute molecules can be obtained from intensity data using equations as given by Doty and Kaufman (6); Guinand and Tonnelat (7). This is necessary in cases where the solution scattering is not very large compared to solvent scattering, since then the solvent makes a significant contribution to the depolarisation value for the solution. The ϱ values now obtained can be compared with values for small ellipsoidal particles as derived from Gans' theory (8). [see also Gehman and Field (9)]. For the two extreme cases of a rod and a flat disk the values for ϱ_u are given by the following formulae.

Table IV

Sample	Parlon 20 cps	Parlon 72 cps	CC 6 Pechiney	CC 4 Pechiney	CC 2 Pechiney	Laboratory Product
Molecular weight	110,000	125,000	210,000	180,000	93,000	320,000
% Chlorine	62	62	61	60.5	62	60

Rods

$$\varrho_u = \frac{(m^2-1)^2}{m^4+8m^2+21},$$

Flat disks

$$\varrho_u = \frac{2\,(1-m^2)^2}{7\,m^4+6\,m^2+2},$$

where

$$m = \frac{\text{refractive index of solute}}{\text{refractive index of solvent}} = \frac{n_p}{n_0}.$$

From the refractive index increments $(n - n_o/c)$ measured for sols A and B, n_p can be calculated from Heller's refractive index equation (10). The values of n_p thus obtained for A and B come out as 1.598 and 1.603 for λ 4358. For the D line values for chlorinated rubber ranging from 1.55 — 1.60 have been reported by other workers [(Baxter and Moore (11); Tinsley (1)]. ϱ_u can now be calculated and the values for Rods are. 108 (A) and .115% (B). For discs the values are .36% (A) and .386% (B). Comparison with the corrected ϱ_u values for A and B (Table II) thus reveals that the particles are present in the form of small ellipsoids of revolution. Since the calculation of the depolarisation factor due to the solute involves differences between two comparable small quantities the values calculated from one measurement give only the orders of magnitude and are not exact. Hence a more specific comparison as to whether the particles are prolate or oblate spheroids is not possible at present. The molecular weights of A and B in solution are seen to be quite different, A having a much smaller molecular weight than B. Calculations of approximate molecular weights M from some reported viscosity data for solutions of chlorinated rubber in carbon tetrachloride and toluene [(Davies and Blake (12); Baxter and Moore (11), Tinsley (1)] give values of about 60,000 for M. From the detailed viscosity and osmotic pressure data of Riou and Pibarot (13) (see Table IV) it can be seen that the molecular weights of their samples of chlorinated rubber range from 93,000—320,000. The molecular weights of the present samples investigated by the author range from about 20,000—100,000 whereas the molecular weight of the original rubber from which A, B, C and D were obtained ranges from 230,000—420,000. Chlorination has thus resulted in a degradation of the molecular chain in rubber.

Coming next to the case of sols C and D, it becomes evident from a perusal of the depolarisation data in Table III that the micelles in these cases are $> 1/20\ \lambda$ in size since ϱ_h has finite values $< 100\%$. These therefore differ from A and B. The changes in ϱ that occur with concentration are probably due to some interference effects arising from the effect of finite size and concentration as such results have often been reported in the case of high polymer compounds in solution [Oster (14)]. It is therefore necessary to extrapolate the results to infinite dilution, $c \to 0$, in such cases. The small finite ϱ_v values for both C and D indicate the presence of anisotropic micelles in solution. An approximate calculation of the dimension of the micelles in sols C and D can be made by assuming the validity of the following equation for rods given by Vrklajan and Katalinic (15).

$$l^2 = \left(\frac{1}{\varrho_h} - 1\right)\frac{84}{k^2},$$

where l is the length of the rod and $k = 2\,\pi/\lambda'$, λ' being the wavelength of light in the medium. Using the extrapolated values of ϱ_h (Table III) and a mean value of 5400 Å for λ the lengths of the micelles in C and D are found to be 6570 Å and 2850 Å respectively. Assuming further that the dimensions of the single molecule are the same as for normal rubber, the molecular weight comes out roughly as 97,000 for C and 42,000 for D. It might be mentioned that though the assumption of a rod-like shape is apparently inconsistent with the small values for ϱ_u and ϱ_v in the case of C and D, it is not really new. For, it is known that several dielectric particles in solution such as the proteins with elongated rod-shaped molecules exhibit much lower ϱ_u values than the corpuscular proteins [Doty and Edsall (16)].

Finally it can be seen generally, from the data in Tables I—IV that as the percentage of chlorine increases, the molecular weight decreases and that even a 1% difference in the chlorine content causes large changes in the molecular weight. Also from the depolarisation data it is found in general that the anisotropy decreases with increasing molecular weight.

Acknowledgment

In conclusion my grateful thanks are due to Prof. R. S. Krishnan for his keen interest and guidance during the course of this work.

Summary

Measurements have been made of the depolarisation factors ϱ_u, ϱ_v, ϱ_h, and the intensity of scattering in the horizontal transverse direction, in the case of solutions of four different samples of chlorinated rubber in carbon tetrachloride. The size, shape and molecular weight of the micelles have been deduced by the application of the light scattering theories of Gans, Vrklajan and Katalinic and Debye. The extent to which the degradation of the rubber molecule occurs on chlorination has also been assessed.

Zusammenfassung

Für Lösungen von vier verschiedenen Proben von chloriertem Kautschuk in Tetrochlorkohlenstoff wurden Messungen der Depolarisation und der Lichtstreuung durchgeführt. Größe, Gestalt und Molekulargewicht wurden unter Verwendung der Theorien der Lichtstreuung von Gans, Vrklajan, Katalinic und Debye abgeleitet. Die Stärke des Abbaues, dem die Kautschukmoleküle bei der Chlorierung unterworfen sind, wurde abgeschätzt.

References

1) Tinsley, J. S., in: Alexanders „Colloid Chemistry" Vol. VI, 1118—1125 (New York 1946).
2) Sivaramakrishnan, N. H., G. S. R. Iyer and M. R. A. Rao, J. Sci. Ind. Res. **11B**, 327 (1952).
3) Krishnan, R. S., Proc. Ind. Acad. Sci. **5**, 551 (1937).
4) Sivarajan, S. R., Proc. Ind. Acad. Sci. **37**, 418 (1953).
5) Debye, P., J. App. Phys. **15**, 338 (1944).
6) Doty, P. and H. S. Kaufman, J. Phys. Chem. **49**, 583 (1945).
7) Guinand, S. and J. Tonnelat, J. Chim. Phys et de Phys Chim. Biol. **49**, 481 (1952).
8) Gans, R., Ann. d. Phys. **62**, 330 (1920).
9) Gehman, S. D. and J. E. Field, Ind. Eng. Chem. **29**, 793 (1937).
10) Heller, W., Phys. Rev. **38**, 5 (1945).
11) Baxter, J. P. and J. G. Moore, J. Soc. Chem. Ind T. **57**, 327 (1938).
12) Davies, C. C. and J. T. Blake, Chemistry and Technology of Rubber (New York 1937).
13) Riou, M. and R. Pibarot, Rev. gen. caoutch. **27**, 596 (1950).
14) Oster, G., Chemical Reviews, **43**, 319 (1948).
15) Vrklajan, V. S. and M. Katalinic, Physik. Z. **37**, 482 (1936).
16) Doty, P. and J. T. Edsall, Advances in Protein Chemistry **6**, page 47 (New York 1951).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen III

Von O. Kratky

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1955)

I. *Problemstellung*

Es ist wiederholt betont worden, daß die Verwertung der diffusen Röntgen-Kleinwinkelstreuung eine hervorragende Methode zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekülen und Kolloidteilchen darstellt. Bis vor kurzem fehlte allerdings eine einfache, allgemein anwendbare, experimentelle Methodik, die dem inzwischen erreichten hohen Stand der Theorie adäquat gewesen wäre. Ein Beleg für dieses Faktum ist in der kleinen Zahl der Kleinwinkelmessungen zu erblicken, die in keinem Verhältnis zur Wichtigkeit der durch dieses Verfahren erzielbaren Aussagen stent.

Welches sind nun die praktischen Mängel der Methode, die so lange ihre ausgedehntere Verwendung verhindert haben? Abb. 1 zeigt das Prinzip der experimentellen Anordnung, wie sie früher allgemein üblich war. Durch zwei Schneidenpaare S_1 und S_2, die in Richtung normal zur Papierebene verlaufen, wird der Röntgenstrahl begrenzt (alle Maße in der Vertikalrichtung sind relativ sehr stark vergrößert). Nun läßt sich nicht verhindern, daß vom zweiten Schneidenpaar S_2 eine unerwünschte störende Kleinwinkelstreuung ausgeht. Sie kann vernachlässigt werden, wenn man sehr stark streuende Präparate untersucht, wie die meisten anorganischen Pulver oder ge-

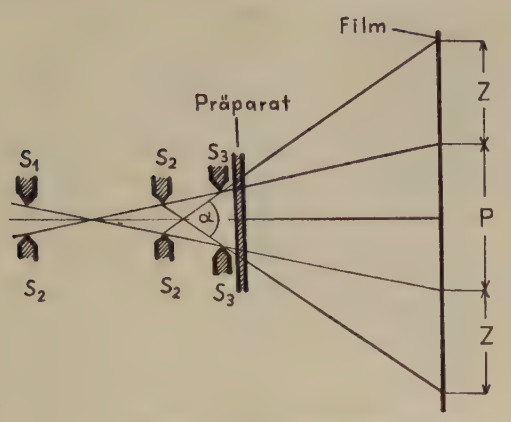


Abb. 1. Bisher übliche Blendenanordnung

quollene Faserstoffe. Bei schwach streuenden Präparaten, wie verdünnten Proteinlösungen oder verdünnten Lösungen von Fadenmolekülen, ist dagegen die Streuung der Blenden bei den kleinsten Winkeln häufig erheblich stärker als der zu messende Effekt, so daß das Verfahren hier versagt. Es gibt nun einen Weg, der etwas weiterführt: nämlich den Einbau eines dritten Schneidenpaares S_3 (Abb. 1), das selbst in den Primärstrahl nicht hineinreicht, also keine Sekundärstreuung aussendet, aber an den Primärstrahl ganz nahe herangebracht wird und so die Kleinwinkelstreuung der Blenden auf einen möglichst engen Winkelbereich α einengt (2, 3). Es läßt sich aber nicht vermeiden, daß die außerhalb des Primärstrahles gelegenen Zonen Z von Sekundärstrahlung getroffen werden, wodurch sie bei längerer Belichtungszeit unbrauchbar sind. Natürlich kann man, um bis zu einem vorgegebenen kleinen Winkel messen zu können, die gesamte Breite der Zone $P + 2Z$ durch verfeinerte Ausblendung des Primärstrahles entsprechend klein machen. Damit ist aber eine enorme Verringerung der Primärintensität verbunden, die mit einer höheren Potenz der Spaltbreite abnimmt. Schlecht streuende Objekte vorausgesetzt, werden dann beim photographischen Verfahren die Belichtungszeiten zu hoch bzw. beim Zählrohr die Impulszahlen zu klein. Tatsächlich sind auch Kleinwinkelmessungen bei schwach streuenden Präparaten über Braggsche Werte von 500 Å bis vor kurzem kaum hinausgekommen.

Es gibt wohl ein wirksames und einwandfreies Mittel, die Grenze zu kleineren Winkeln zu verschieben: die Verwendung einer Röntgen-Hochleistungsanlage. Hier wird nämlich der durch weitere Verfeinerung des Primärstrahles bedingte Zeitverlust in einem gewissen Ausmaße durch die höhere Primärenergie kompensiert. Nun steht eine solche Anlage keineswegs überall dort zur Verfügung, wo Interesse für Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen vorhanden ist. Hat man umgekehrt einen Weg gefunden, die Wirkung der unerwünschten Streuung zu beseitigen, so kann man einerseits die Hochleistungsanlage für die meisten Zwecke entbehren, andererseits ist vorauszusehen, daß durch ihren zusätzlichen Einsatz Probleme behandelbar werden, die mit ihr allein bei Verwendung der alten Anordnung nicht zu lösen sind. Die Beseitigung der Blendenstreuung bedeutet daher unter allen Umständen einen erheblichen experimentellen Gewinn.

Dem Verfasser ist nun vor einiger Zeit die Entwicklung eines einfachen Verfahrens gelungen, das bei gegebener Primärenergie die erreichbare Auflösung tatsächlich gewaltig vergrößert.

II. *Das Prinzip der neuen Anordnung*

Abb. 2a stellt einen Schnitt der neuen Anordnung dar. Die wirksamen Kanten und Flächen der gezeichneten Blendenkörper B_1, B_2 und B_3 verlaufen normal zur Papierebene. Alle Maße in der Vertikalrichtung sind wieder sehr stark relativ vergrößert, und zwar um einen Faktor in der Größenordnung 100 bis 1000. Wesentlich für das Funktionieren der Anordnung ist das exakte Zusammenfallen der in der Abbildung horizontal liegenden Tangentialebenen an B_2 und B_3. Der Primärstrahl wird durch den Primärstrahlfänger $P.F.$ unschädlich gemacht. Die Messung der gestreuten Energie kann oberhalb des „Hauptabschnittes" H bis unmittelbar an die Grenze des Primärstrahles erfolgen, ohne daß eine unbrauchbare Zone auftritt. Man macht sich tatsächlich leicht klar, daß die von links kommenden Strahlen keine Streuung auslösen können, die in den Bereich oberhalb des Hauptabschnittes H gelangen könnte, denn:

1. Die an der Oberfläche von B_2 gestreuten Strahlen werden von diesem Körper selbst so weit abgeschirmt, daß nur über dem Hauptabschnitt H liegende Streuungen auftreten können, die aber quantitativ von B_3 abgefangen werden.

2. Von der an der äußersten Kante K_2 gestreuten Strahlung wird durch B_3 alles abgeschirmt, was über H liegt; was nach unten geht, macht der Primärstrahlfänger unschädlich.

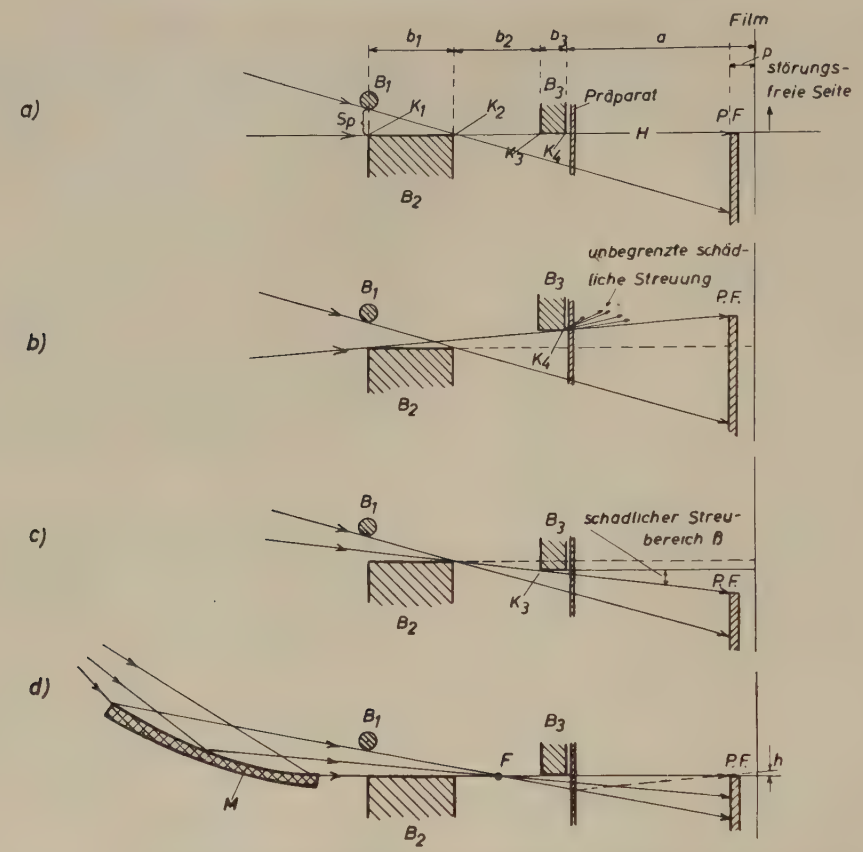


Abb. 2. Neue Auswertung von Blenden, Präparat und Platte (a); b, c, d s. Text

3. Die an K_3 gestreute Strahlung bleibt ebenfalls auf den Bereich unter H beschränkt.

4. Streifend auf die gesamte untere Fläche von B_3 und damit auch auf K_4 trifft keine endliche Strahlungsenergie auf, wenn die verlängerten Flächen von B_2 und B_3 tatsächlich exakt zusammenfallen.

Es mag nützlich sein, sich klar zu machen, welche Effekte auftreten, wenn die letztgenannte Bedingung nicht genau erfüllt ist. In Abb. 2b wurde die untere Fläche von B_3 etwas nach oben versetzt. Man erkennt, daß jetzt die Kante K_4 direkt vom Primärstrahl getroffen wird und eine nach oben hin unbegrenzte schädliche Streuung aussenden kann. — In Abb. 2c ist B_3 dagegen aus seiner Normallage nach unten verschoben. Wir sehen, daß nun die von der Kante K_3 ausgesendete Kleinwinkelstreuung den Bereich β, der oberhalb der oberen Grenze des Primärstrahles liegt, für die Messung unbrauchbar macht.

Es kommt also alles darauf an, daß tatsächlich die nach oben gekehrte Fläche von B_2 und die nach unten gekehrte von B_3 exakt zusammenfallen.

Der Primärstrahlenfänger ist dann so einzustellen, wie Abb. 2a anzeigt, also der Hauptschnitt tangiert ihn gerade.

In den vorangegangenen Mitteilungen (1) wurde ausgeführt, daß sich das Verfahren sowohl für Röntgenstrahlen eignet, die direkt von der Anode kommen [in Verbindung mit dem Rossschen Filterdifferenzverfahren (4)] als auch für Verwendung bei Gebrauch eines Monochromators nach Johansson-Guinier (5). Wie im letzteren Fall das konvergente Strahlenbündel in die Anordnung am besten eingeführt wird, zeigt Abb. 2d.

III. *Beschreibung einer „Rahmenkamera" für höchste Auflösung*

Es ist auch schon gezeigt worden (1), daß die konstruktiven Anforderungen des neuen Prinzipes in einfacher Weise in einer „U-Kamera" realisiert werden können, deren Schema Abb. 3a wiedergibt. Der Röntgenstrahl tritt durch den Spalt *Sp* ein, geht über die Kante K_2 und läuft unter der als

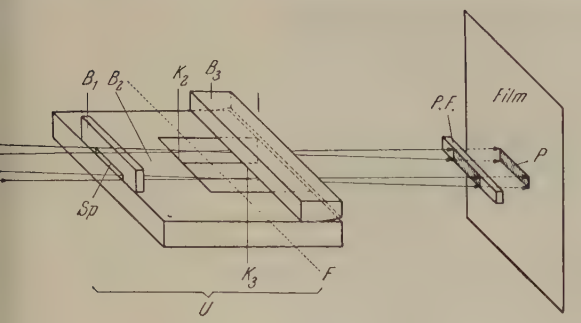


Abb. 3a.

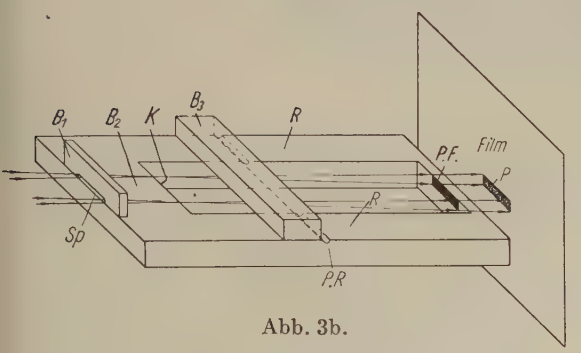


Abb. 3b.

Abb. 3. Rahmenkamera

„Brücke" über das „U" gelegten Blende B_3 durch. Der Primärstrahlenfänger ist bei dieser Anordnung für sich zu justieren. Über die praktische Ausführung dieses Typs wurde vor einem Jahr berichtet. Sie wurde seither bei zahlreichen Untersuchungen mit Erfolg verwendet (6).

Das Ziel dieser Mitteilung ist nun die ausführliche Wiedergabe eines als „Rahmenkamera" bezeichneten Typs (Schema in Abb. 3b). Diese in der I. Mitteilung auch schon kurz erwähnte Konstruktion hat sich bei Untersuchungen der letzten Zeit insbesondere dort bewährt, wo allerhöchste Auflösung — bis 2000 Å und darüber — erforderlich war. Als weiterer Vorteil ist hier zu nennen, daß eine besondere Justierung des Primärstrahlenfängers entfällt und die Kamera die Möglichkeit bietet, in einfacher Weise die Abmessungen entlang der Richtung des Primärstrahles (b_1, b_2, b_3, a und p in Abb. 2a) zu ändern.

Einen Überblick der Gesamtordnung gibt Abb. 4. Die eigentliche Kamera sitzt in einer halbzylindrischen Haube, deren Flansch übrigens einen vakuumdichten Verschluß ermöglicht. Durch die beiden Stützen S_1 und S_2 wird die Kamera im Träger nach unten gedrückt und dadurch fixiert.

Die Justierung der Anordnung im Röntgenstrahl ist kaum schwieriger als etwa die einer gewöhnlichen Debye-Kamera, wenn direkt von der Anode kommende Strahlung verwendet wird, wie z. B. beim Filterdifferenzverfahren. Es genügt dann die Anbringung von drei Stellschrauben: zwei vorne, d. h. auf der dem Röntgenrohr zugewandten Seite, und eine rückwärts. Dabei sind keine besonderen Anforderungen an die Exaktheit der Ausführung zu stellen, einfach, weil die Strahlung einen größeren Winkelbereich erfüllt, der für die Einstellung einen gewissen Spielraum offen läßt. Soll dagegen ein von einem Kristallmonochromator kommendes konvergentes Strahlenbündel verwendet werden, so müssen die Bewegungsmechanismen für die Justierung, namentlich bei sehr weit getriebener Auflösung, äußerst exakt gearbeitet sein, weil das Strahlenbündel räumlich fixiert ist und die Kamera nun relativ zu diesem in genau richtige Lage gebracht werden muß. Eine Fehljustierung, etwa eine Lage der Fokallinie oberhalb oder unterhalb F in Abb. 2d, bewirkt einen um so größeren Intensitätsverlust, je feiner das verwendete Strahlenbündel, je höher also die Auflösung ist. Die zur Justierung erforderlichen Bewegungen sind:

1. Hoch-tief-Verstellung, voneinander unabhängig für das vordere und hintere Ende der Kamera.
2. Rechts-links-Verschiebung.
3. Verdrehung um die Kameraachse.

Jeder tüchtige Feinmechaniker wird zweifellos eine Realisierung dieser Erfordernisse zustande bringen. Es mag aber doch nützlich sein, in Kürze eine Kon-

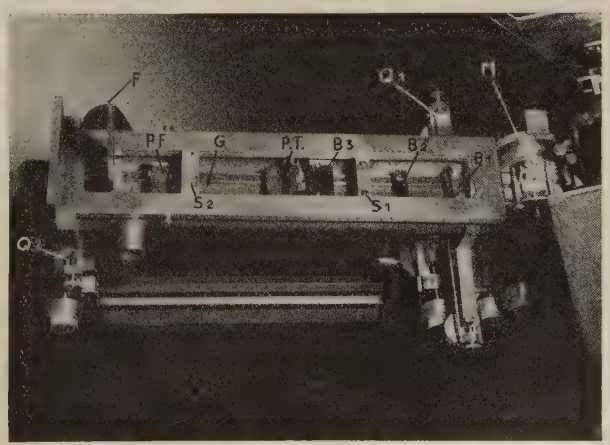


Abb. 4. Bild der Gesamtanordnung (vgl. Text)

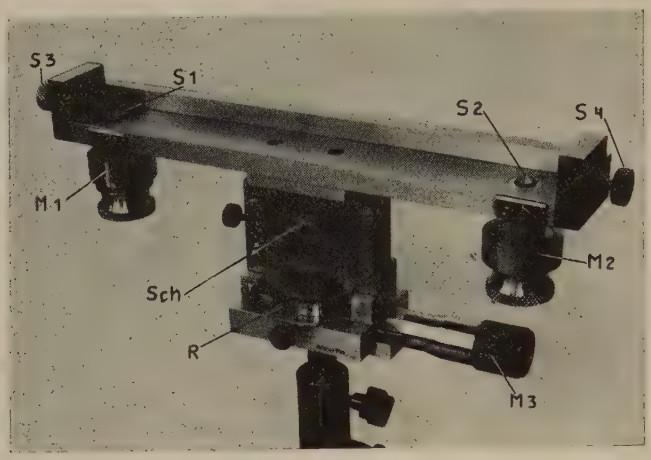


Abb. 5. Justiermechanismus

struktion zu beschreiben, die sich bewährt hat. An der Haube welche die Kamera hält, sind zwei Querbalken Q_1 und Q_2 angebracht (Abb. 4), die ihrerseits in Untersätzen nach Art der in Abb. 5 dargestellten sitzen. Der vordere Querbalken ruht auf den beiden Spitzen S_1 und S_2 der Mikrometerschrauben M_1 und M_2. Ihre Betätigung bewirkt die Verdrehung der Kameraachse. Die seitlichen Schrauben S_3 und S_4 dienen zur Fixierung. — Die Hochtief-Bewegung wird mittels einer geschliffenen Spindel bewirkt, die, durch das Rad R betätigt, den Schwalbenschwanz *Sch* in einer entsprechenden Führung antreibt. — Die seitliche Bewegung geschieht ebenfalls mit einem Schwalbenschwanz, der durch die Mikrometerschraube M_3 angetrieben wird. — Beim hinteren Querbalken Q_2 entfällt die Notwendigkeit der Verdrehung. Er kann daher kürzer sein und ruht nur auf einer Mikrometerschraube, die in der Mitte des analog gebauten Untersatzes angebracht ist.

Für die eigentliche Kamera hat sich eine Konstruktion bewährt, die in Abb. 6 dargestellt ist. Auf einer Grundschiene G sitzen eine Reihe von Aufsatzkörpern, deren Oberfläche erst die eigentliche Strahlenführung bewirkt. Der Hauptschnitt H verläuft danach durch die Oberfläche der Aufsatzkörper in einem durch deren Dicke ($= 12$ mm) gegebenen Abstand von der Grundschiene. Um den Anschluß an Abbildung 2a herzustellen, ist noch zu bemerken, daß die Körper B_2' und B_2'' zusammen den Blendenkörper B_2 bilden. Es genügt nämlich, die Kanten K_1 und K_2 mit einer angrenzenden schmalen Fläche zu realisieren, während der mittlere Teil von B_2 weggelassen werden kann, ähnlich wie das auch bei der U-Kamera geschehen ist. Diese Bauart hat verschiedene Vorteile, insbesondere

1. geringe Kosten für das Schleifen der Oberfläche und
2. die Möglichkeit, durch Veränderung des Abstandes zwischen B_2' und B_2'' eine verschiedene Breite von B_2 herbeizuführen.

Die Blende B_1 wird auf den Körper B_2' aufgesetzt. Es genügt, ein ebenes Blättchen zu verwenden, das unter Zwischenlage von Abstandsblechen an B_2' mittels der Schrauben S_1 und S_2 angeschraubt ist.

Zur richtigen Anbringung der Brücke B_3 wird zunächst ein Körper T auf die Grundplatte gesetzt, der rechts und links auf das Niveau des Hauptabschnittes geschliffen ist (in der U-Kamera der II. Mitteilung wurden diese beiden seitlichen Stützflächen von T mit F_1 und F_2 bezeichnet), in der Mitte jedoch eine Einfräsung von einigen Millimetern Tiefe besitzt. Auf diese Unterlage wird nun die eigentliche Brücke B_3 aufgelegt. Man sieht ein, daß nun deren nach unten gekehrte Fläche mit der Tangentialebene an B_2 zusammenfallen muß.

Rechts neben B_3 sitzt auf der Grundschiene dann der Präparatträger $P.T.$; man muß sich ihn allerdings ganz knapp an die Brücke herangeschoben denken.

Der Bau des Präparatträgers wird der Eigenart des Präparates anzupassen sein. Der dargestellte hat sich für die Untersuchung von Lösungen in dünnwandigen Glasröhrchen (Mark-Kapillaren) bewährt. Der über $P.T.$ gezeichnete Einsatzkörper E

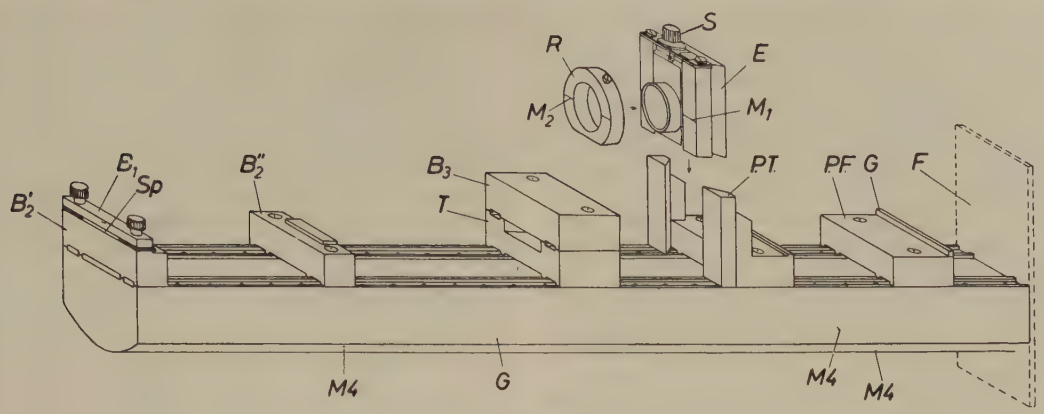


Abb. 6. Blendenanordnung im einzelnen

besitzt eine Marke M, die beim Einschieben von E in die Schlittenführung von $P.T.$ in der tiefsten Lage gerade im Hauptschnitt liegt. E trägt ebenfalls eine Schlittenführung mit Antriebschraube S. Der aufsetzbare und verdrehbare Ring R kann danach gehoben und gesenkt werden. Zur Justierung des Präparates wird der Einsatzkörper unter das Mikroskop gebracht (sehr schwache Vergrößerung), das Präparat am Ring befestigt und durch Betätigung des Schlittens auf E und Verdrehung des Ringes in der Aufsicht mit der Marke M zur Deckung gebracht.

Knapp vor dem Film sitzt der Primärstrahlfänger $P.F.$ Die Oberfläche des Grates G fällt mit dem Hauptschnitt zusammen bzw. liegt um wenige hundertstel Millimeter (vgl. Abschnitt IV) höher. Die rechte Stirnseite der Grundschiene trägt, wenn man mit photographischer Registrierung arbeitet, den verschiebbaren Film (auf die nähere Beschreibung darf verzichtet werden). Beim Arbeiten mit Zählrohr ist dieses hier einschließlich einer Vorrichtung für die Höhenverstellung anzubringen.

Die ganze Kamera ist aus härtbarem Stahl gefertigt. Es mag überraschen, daß ein Blendensystem für Kupferstrahlung — die praktisch ausschließlich verwendet wird — aus Eisen hergestellt ist, das natürlich eine erhebliche Sekundärstrahlung liefert. Tatsächlich funktioniert aber das Konstruktionsprinzip so gut, daß mit der Kleinwinkelstreuung der Blenden auch die Sekundärstreuung quantitativ abgefangen wird. Der Vorteil des härtbaren Stahles, um dessentwillen dieses Material verwendet wird, ist die Möglichkeit der Durchführung eines Präzisionsschliffes. Die Grundschiene G muß eine absolut ebene Oberfläche besitzen, und die Aufsatzkörper müssen absolut gleiche Dicke haben. Die Schleifarbeiten, die von Werkstätten übernommen werden können, welche sogenannte „Läppmaschinen" besitzen, sind besonders gut bei Verwendung härtbaren Stahles durchführbar, wie er bei der Fertigung von End-

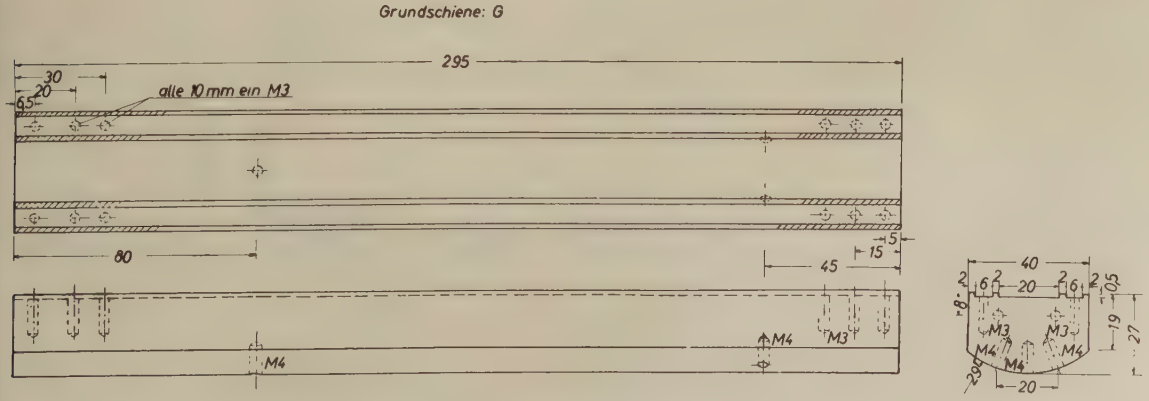


Abb. 7a. Grundschienen

maßen der Maschinentechnik Verwendung findet. Die Korrosion dieses Stahles durch atmosphärische Einflüsse ist außerordentlich gering. Eine jetzt 2 Jahre in Verwendung befindliche U-Kamera zeigt noch keine störende Korrosion. Man muß nur darauf achten, daß die Schlifflächen nie mit den bloßen Händen angefaßt werden. In Zeitabständen von einigen Jahren dürfte sich eine Überholung der Flächen als wünschenswert erweisen, doch liegen diesbezüglich noch keine ausreichenden Erfahrungen vor.

Eine Darstellung der Einzelteile bringt Abb. 7. An Hand dieser Zeichnungen sollen noch einige Details der Konstruktion besprochen werden. Sämtliche Körper sind in der Regel in der Ansicht von oben (*o*), unten (*u*), von der Seite, d. h. Blickrichtung horizontal und normal zum Primärstrahl (*s*), von vorne, d. h. in Richtung des Röntgenstrahles (*v*), und in einem Fall auch von hinten, d. h. entgegen der Richtung des Röntgenstrahles (*h*), dargestellt. Sämtliche Zeichnungen sind maßstabrichtig; die exakt geschliffenen (geläppten) Flächen sind durch schräge Schraffierung kenntlich gemacht.

Die Grundschiene G ist ein stabförmiger Körper mit dem aus der *v*-Ansicht zu entnehmenden Profil. An der Oberseite trägt sie vier geläppte, 2 mm breite Schienen. Die zahlreichen M 3-Gewinde an der Oberseite ermöglichen das Befestigen der Aufsatzkörper in verschiedensten Lagen. In die drei M 4-Gewinde an der Unterseite werden Schrauben gesetzt, welche die Unterstützungspunkte der Schiene in der Haube bilden. An der hinteren Stirnseite sind zwei M 3-Gewinde angebracht, mit deren Hilfe der Filmträger befestigt werden kann.

Die Blende B_2' wird ganz links auf die Schiene aufgesetzt und die Befestigungsschraube durch die Löcher L 3 eingeführt. Die beiden M 2-Gewinde dienen zur Befestigung der Blende B_1. Wir haben uns bisher, wie erwähnt, damit begnügt, ein geschliffenes Blech oder ein Röllchen durch eine ganz primitive Vorrichtung gegen die geläppte Fläche von B_2' zu pressen, wobei die Spaltbreite durch seitlich unterlegte Abstandsbleche definiert ist. Wir sehen, daß B_2' an der Unterseite 4 Schienen trägt, welche mit den Schienen des Grundkörpers korrespondieren.

Der Bau der Blende B_2'' ist nun unmittelbar verständlich. — Beim Träger T für die Brücke muß man bedenken, daß er an der Unterseite die mit dem Grundkörper korrespondierenden Schienen trägt, aber auch an der Oberfläche Schienen besitzen muß, auf welche die Brücke gelegt wird. Die Befestigung von T erfolgt durch die in L3 eingesetzten versenkbaren Schrauben, und in M 3 greifen die Schrauben ein, mit welchen die Brücke B_3 befestigt wird. Dieser letztgenannte Körper ist im ganzen mittleren Teil geläppt. Gegen das hintere Ende zu wird die Fläche von Hand aus ein ganz klein wenig abgenommen. Diese Maßnahme hat sich als günstig und praktisch erwiesen (siehe Abschnitt IV). Die Oberseite von B_3 braucht nicht besonders bearbeitet zu werden.

Der Bau des Präparatträgers wurde bereits besprochen und ist im Detail aus den gezeichneten fünf Schnitten zu entnehmen.

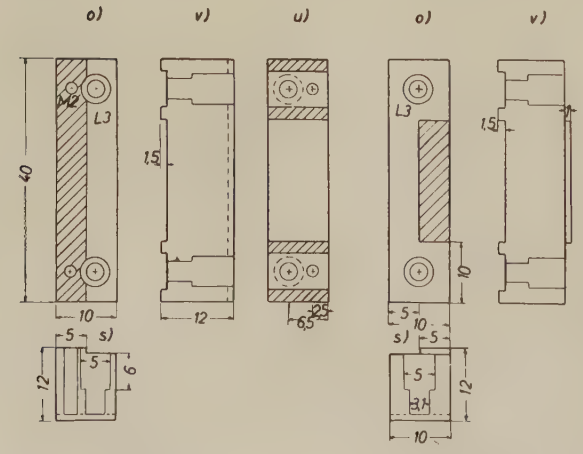


Abb. 7b. Blende B'_2

Abb. 7c. Blende B''_2

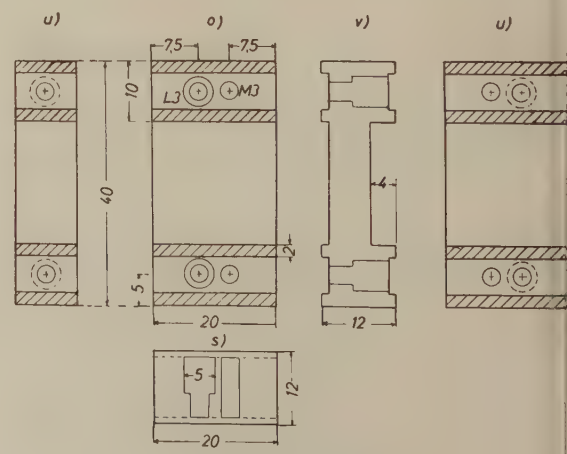


Abb. 7d. Träger für Brücke T

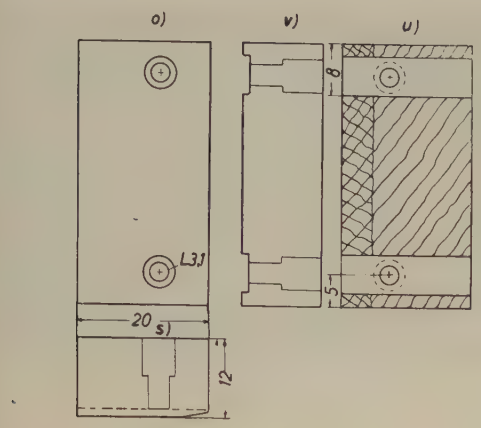


Abb. 7e. Blende B_3

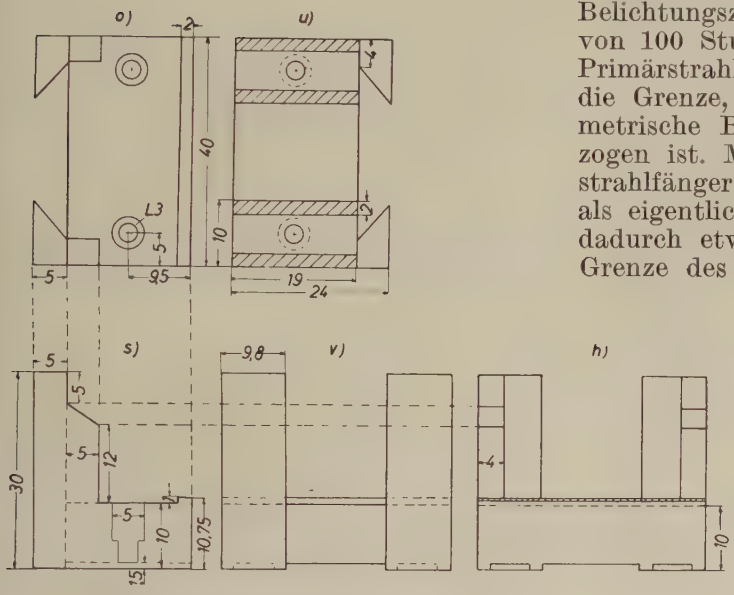


Abb. 7f. Präparatträger *P. T.*

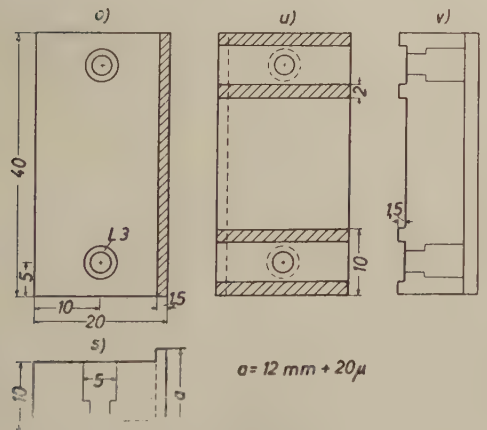


Abb. 7g. Primärstrahlfänger *P.F.*

IV. *Die Grenzen der Methode — Bemerkungen zur Luftstreuung*

Wie in der I. Mitteilung über diesen Gegenstand ausgeführt wurde, kann man mit sehr primitiven Mitteln bis in die Gegend eines dem Braggschen Werte von etwa 1000 Å entsprechenden Winkels kommen. Die Verwendung der U-Kamera, wie sie in der II. Mitteilung beschrieben wurde, ermöglicht ein Vordringen bis etwa 1500 Å. Mit der hier beschriebenen Rahmenkamera haben wir die Vermessung bis 2500 Å ausdehnen können. Es zeigte sich aber, daß trotz erstklassiger Konstruktion eine Überstrahlung des Primärstrahlfängers in einer Breite von wenigen hundertstel Millimetern vorhanden ist, die sich zwar nicht bei kurzen Expositionszeiten, wohl aber bei Belichtungszeiten in der Größenordnung von 100 Stunden bemerkbar macht. Der Primärstrahl wächst also ein wenig über die Grenze, die ihm durch die rein geometrische Betrachtung (Linienoptik) gezogen ist. Man muß daher den Primärstrahlfänger ein klein wenig höher setzen, als eigentlich einzusehen ist, und verliert dadurch etwas an Auflösung. Wenn die Grenze des vermessbaren Bereiches bei 2000 Å liegt, fällt die tote Zone noch wenig ins Gewicht, bei 3000 Å beträgt sie aber bereits etwa ein Drittel der Primärstrahlbreite, so daß ein weiteres Vordringen nur unter großen und zunehmenden Intensitätseinbußen möglich ist.

Um diese Überstrahlung abzufangen, haben wir einige Primärstrahlfänger mit kleinen Überhöhungen von 10 μ, 20 μ und 30 μ anfertigen lassen. Es genügt aber auch, die erforderliche Korrektur durch Unterlagen von dünnen Blechen unter den normal gebauten Primärstrahlfänger vorzunehmen.

Wenn man nach der Ursache dieser Störung Ausschau hält, wird man an Effekte wie Totalreflexion, Durchstrahlung des Materials und echte Brechung denken. Eine bündige Erklärung konnte aber vorläufig mit keinem Effekte gegeben werden. Wir hoffen, durch ein systematisches Verändern der Höhenlage der Brücke und des Primärstrahlfängers bei variierter Spaltbreite der Ursache auf die Spur zu kom-

men. Immerhin ist die Überstrahlung größenordnungsmäßig schmäler als beim üblichen alten Verfahren und stört bei den meisten Problemen überhaupt nicht. Es sei auch erwähnt, daß Versuche im Gange sind, diesen Effekt durch Verwendung von Wolfram anstelle von Stahl zu verringern.

Eine zweite Fehlerquelle ist die Luftstreuung. Ein einfacher apparativer Vorschlag für ihre Beseitigung durch Verwendung eines Vakuumeinsatzes wird im nächsten Abschnitt besprochen. Wenn man aber auf diese radikale Lösung verzichtet, so sollte man sich doch stets zweier höchst einfacher Maßnahmen bedienen, die selbst bei schlecht streuenden Präparaten, also hohen Belichtungszeiten, die Luftstreuung meist in ausreichendem Maße vermindern:

1. Man bringt den Primärstrahlfänger nicht unmittelbar vor dem Film an, sondern in einem Abstand von 30—40 mm (2). Dadurch wird gerade jener Teil der streuenden Luftsäule ausgeschaltet, der dem Film am nächsten liegt und daher am meisten zu dessen Schwärzung beiträgt. Allerdings nimmt man damit ein kleines Halbschattengebiet, h, in Kauf (Abb. 2d), das sich zur Breite des Primärstrahles so verhält wie der gewählte Sicherheitsabstand zum Abstand des Primärstrahlfängers vom Präparat (meist 120 bis 200 mm). Diese Einbuße ist meist leicht tragbar.

2. Man sorgt für eine zweckmäßige Dicke des Präparates. Es ist unmittelbar einzusehen, daß bei genügend kleinen Streuwinkeln für die vom Präparat abgebeugte Energie gilt:

$$I_{Präp.} \sim d \cdot e^{-\mu \cdot d}$$

d = Dicke des Präparates, μ = Absorptionskoeffizient.

Dieser Ausdruck hat als Funktion von d sein Maximum bei

$$d = \frac{1}{\mu} = \frac{\tau}{\ln 2},$$

τ = Halbwertsdicke.

Abb. 8 stellt die Funktion dar sowie ihren reziproken Wert, der der erforderlichen Belichtungszeit proportional ist. Andererseits ist die Streuung der Luft proportional der Energie des Primärstrahles, also

$$I_{Luft} \sim e^{-\mu \cdot d}.$$

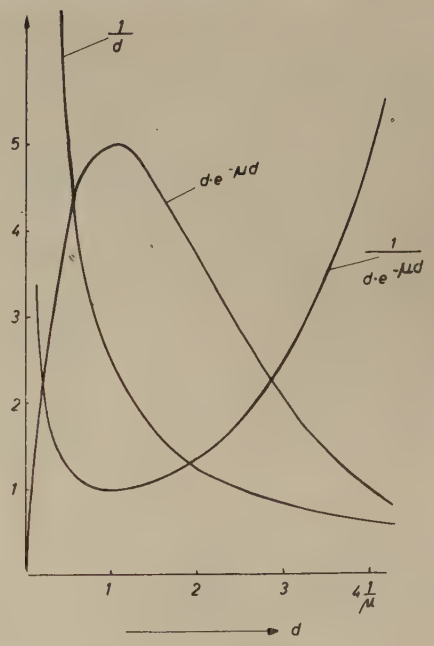


Abb. 8. Zur Luftstreuung

Der Quotient zwischen dem schädlichen und dem nützlichen Effekt ist danach gegeben durch

$$\frac{I_{Luft}}{I_{Präp.}} \sim \frac{e^{-\mu \cdot d}}{d \cdot e^{-\mu \cdot d}} = \frac{1}{d}.$$

d. h. die Luftstreuung nimmt relativ zur Präparatstreuung mit der Dicke des Präparates ab (Abb. 8). Bei extrem großer Dicke des Präparates würde also die Luftstreuung im Vergleich zur Präparatstreuung praktisch verschwinden. Nun ist dieser Dicke aber dadurch eine praktische Grenze gesetzt, daß beim Anwachsen über ihren optimalen Wert $1/\mu$ die Belichtungszeit zunimmt (Abb. 8). Da dieser Anstieg aber zunächst nur langsam erfolgt, kann man mit einer verhältnismäßig geringfügigen Verlängerung eine sehr beträchtliche relative Herabsetzung der Luftstreuung bewirken. So verursacht z. B. die Verdopplung der optimalen Dicke eine Verlängerung der Belichtungszeit um nur 38 %, die relative Luftstreuung ist aber — wohlgemerkt, bei dieser verlängerten Belichtungszeit — auf die Hälfte ihres Wertes herabgesetzt.

Diese Betrachtung zeigt, wie unzweckmäßig das Arbeiten mit zu dünnen Präparaten ist. Auch wenn man mit Vakuum arbeitet, hat eine zu geringe Dicke den Nachteil hoher Belichtungszeiten. Man wird

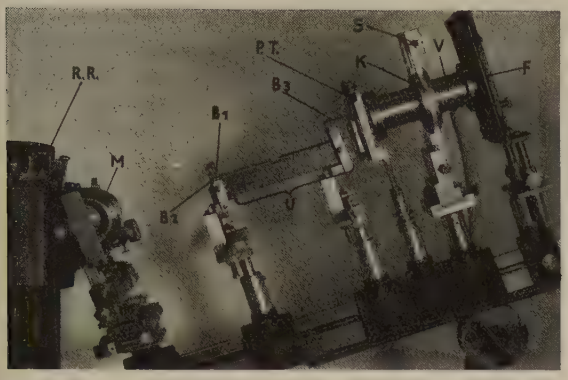


Abb. 9. Vakuumeinsatz

daher keine Kleinwinkelmessung ausführen, ohne vorher den Absorptionskoeffizienten des Präparates auszurechnen, was mittels der in den „Internationalen Tabellen für Kristallstruktur" (7) und anderen Tabellenwerken niedergelegten Formeln und Zahlenwerten jederzeit leicht geschehen kann. Da z. B. Wasser eine optimale Dicke von 0,9 mm, Azeton von 1,83 mm hat, ist bei der Untersuchung von Lösungen für genügend dicke Kapillaren bzw. entsprechende Schichtdicken bei Verwendung von Küvetten zu sorgen.

Bei anorganischen Präparaten wird oft die umgekehrte Schwierigkeit auftreten, d. h. hier hat man aus Gründen der Belichtungszeit darauf zu achten, daß die Schichtdicke kein zu hohes Vielfaches der optimalen Dicke darstellt. Die aus der Weitwinkelröntgenographie bekannten Methoden der Verdünnung mit einer schwach absorbierenden Substanz wie Korkmehl usw. sind hier nur zulässig, wenn man die Kleinwinkelstreuung des Streckmittels durch Blindaufnahmen quantitativ berücksichtigt. Die Auswahl ist also nach dem Gesichtspunkt möglichst schwacher, am besten vernachlässigbarer Kleinwinkelstreuung zu treffen, während die Frage, ob das Streckmittel röntgenamorph oder kristallin ist, keine Bedeutung besitzt.

Alles Gesagte ist leicht sinngemäß auf die Zählrohrmessung übertragbar.

Trotz der besprochenen Maßnahmen bleibt bei schwach streuenden Präparaten — wo man, eben wegen der hohen Belichtungszeit, der Präparatdicke nicht gerne einen viel größeren als doppelten optimalen Wert geben wird — immer eine meßbare Luftstreuung bestehen. Man eliminiert sie am besten durch Aufnahme eines Blindpräparates. Bei der Untersuchung einer Lösung wird man z. B. eine Kapillare oder Küvette gleicher Dimension mit dem reinen Lösungsmittel aufnehmen. Wenn das eigentliche Präparat aber eine merklich andere Absorption besitzt als das Blindpräparat, so muß die Blindaufnahme auf die Absorption des Präparates umgerechnet werden, und erst diese reduzierte Blindaufnahme ist von der Präparataufnahme in Abzug zu bringen. Aufnahme und Blindaufnahme sind am gleichen Film herzustellen und in einem zu entwickeln.

V) Ein einfacher Vakuumeinsatz zur Vermeidung der Luftstreuung.

Bei extrem schwacher Präparatstreuung entsteht trotz der im vorigen Abschnitt beschriebenen Maßnahmen das Bedürfnis, die Luftstreuung radikal zu beseitigen. Das Einsetzen der ganzen Kamera in eine Vakuumhaube macht zufolge ihrer kompendiösen Bauweise zwar keine Schwierigkeiten, es sprechen aber einige Umstände gegen eine solche Lösung. Sehr störend ist es vor allem, daß die Markkapillaren bei Untersuchung von Lösungen mit flüchtigen Lösungsmitteln öfters explodieren.

Gut bewährt hat sich dagegen die Verwendung eines Vakuumeinsatzes, der zwischen Präparat und Film eingesetzt wird und welcher den Primärstrahlfänger enthält. Während die Realisierung dieses Vorschlages bei Verwendung der Rahmenkamera in einer späteren Mitteilung beschrieben werden soll, sei durch Abb. 9 gezeigt, wie ein solcher Einsatz bei Verwendung der U-Kamera aussieht. Der zylinderische Vakuumeinsatz *V* trägt an beiden Enden einen mit Fett aufgedichteten Flansch. Den Eintritt des Strahls ermöglicht ein horizontaler Spalt, den Austritt der Streuung ein vertikaler, etwa 5 mm breiter Spalt. Zum Verschluß der Fenster hat sich eine etwa 0,03 mm dicke Celluloseacetatfolie bestens bewährt. Dieses Material gibt auch in optimaler Dicke (d. i. 80-fach) als Präparat verwendet in mittleren Belichtungszeiten keine nennenswerte Kleinwinkelstreuung, so daß die Streuung einer einzelnen Schicht unbedenklich vernachlässigt werden kann. Naturgemäß bewirkt dann die Absorption keine nennenswerte Intensitätseinbuße.

Die Folien werden dann mit einem gummierten Cellophanstreifen, in welchen ein

entsprechendes Fenster geschnitten ist, festgeklebt.*)

Der Vakuumkörper muß, da er den Primärstrahlfänger enthält, als Ganzes justiert werden. Dies geschieht für die Höhen- und Seitenverstellung mit einer Vorrichtung, die dem unteren Teil von Abb. 5 entspricht. Außerdem ist eine Verdrehung um die Strahlachse notwendig, um den Primärstrahlfänger parallel zum Strahl einzustellen. Dazu ist ein das Vakuumrohr umgebendes Kreislager *K* vorhanden. Die Verdrehung erfolgt mittels der ganz oben angebrachten Spindel *S*. Zum Markieren des Primärstrahls am Film *F* wird das Vakuumrohr mittels des Höhensupportes durch Bewegung nach unten aus dem Strahl gebracht.

Eine Luftstreuung kann jetzt nur mehr die unmittelbare Umgebung des Präparates verursachen. Wegen der großen Entfernung dieses Gebietes vom Film ist der Effekt aber größenordnungsmäßig schwächer als bei Verzicht auf einen solchen Vakuumeinsatz. Er hat sich bei unseren Untersuchungen ausgezeichnet bewährt.

Der Rockefeller-Foundation sage ich für die großzügige Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln meinen ergebensten Dank.

Zusammenfassung

Im Anschluß an zwei vorangegangene Mitteilungen über den gleichen Gegenstand wird das Prinzip einer Röntgen-Kleinwinkelkamera rekapituliert, bei welcher die Aufnahme auf einer Seite des Primärstrahles vollkommen frei von schädlicher Blendenstreuung ist. Ein Konstruktionstyp, die „Rahmenkamera", die sich besonders dort bewährt hat, wo höchste Auflösung — 2000 Å und darüber — erforderlich ist, wird dann besprochen und durch genaue Zeichnungen belegt. Sie besteht aus einer Grundschiene, auf welcher die Bauelemente (Blenden, Präparatträger, Primärstrahlfänger) einzeln aufgesetzt werden. Diese Bauweise ermöglicht in einfacher Weise eine Veränderung der Dimensionen entlang der Kameraachse. Während die Bauelemente der Kamera durch bloßes Einsetzen bereits die richtige gegenseitige Lage haben, ist die Kamera als Ganzes vor dem Röntgenstrahl zu justieren. Diese Maßnahme bedarf insbesondere bei Verwendung eines monochromatischen konvergenten Strahlenbündels großer Sorgfalt und wird besprochen. Es werden Hinweise zur Verringerung der Luftstreuung gegeben und die derzeitige Grenze der erreichbaren Auflösung aufgezeigt. Schließlich wird ein Vakuumeinsatz beschrieben, der mit einem Minimum an experimentellem Aufwand die Luftstreuung fast restlos beseitigt.

*) Verwendet wurde die Celluloseacetatfolie der Fa. Kalle u. Co. und zum Festkleben ein Cellophanklebestreifen („Nadirband") der gleichen Firma. Wir sind dieser, sowie ihrer Wiener Vertretung, der Fa. Franz Zimmermann, für die Überlassung der geeigneten Materialien und ihre Beratung bei Auswahl derselben zu bestem Dank verpflichtet.

Literatur

1) I. Mitteilung: O. Kratky, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); II. Mitteilung: O. Kratky und A. Sekora, Mh. Chem. **85**, 660 (1954).
2) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
3) Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, J. appl. Physics **20**, 983 (1949).
4) Ross, P. A., J. Amer. chem. Soc. **16**, 433 (1928); E. O. Wollan, Physic. Rev. **43**, 955 (1933); K. Hoffmann, Physik Z. **39**, 695 (1938); O. Kratky, Naturwiss. **31**, 325 (1943).
5) Johannson, T., Z. Physik **82**, 587 (1933); A. Guinier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**, 31 (1946).
6) Kratky, O., G. Porod und A. Sekora, Mh. Chem. **85**, 1176 (1954); O. Kratky, G. Porod, A. Sekora und B. Paletta, J. Polymer. Sci. **16**, 163 (1955); O. Kratky, A. Sekora und I. Pilz, Z. Naturforschg. **9b**, 803 (1954); O. Kratky und I. Pilz, Z. Naturforschg. **10b**, 389 (1955); O. Kratky und H. Sembach, Makrom. Chemie **14**, 115 (1955); Angew. Chemie, **16**, 115 (1955); Angew. Chem. **67**, 603 (1955); O. Kratky und B. Paletta, Angew. Chem. **67**, 602 (1955).
7) Berlin 1935.

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren

Teil IV: Polystyrol-Hexachlordiphenyl-Lösungen

Von K. Ueberreiter und S. Purucker

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 17. September 1955)

Einleitung

In vorangehenden Arbeiten ist die Temperaturleitfähigkeit von Polystyrolen verschiedener Kettenlänge und von vernetzten Polystyrolen untersucht worden (1). Es werden nun Lösungen von Polystyrolfraktionen verschiedener Kettenlänge in einem Lösungsmittel behandelt, das auch als äußerer Weichmacher angesehen werden kann. Es ist das Hexachlordiphenyl mit

dem technischen Namen „Clophen". Die Wahl dieses Lösungsmittels geschah nur unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten und nicht des technischen Wertes als Weichmacher. Hexachlordiphenyl hat nämlich eine experimentell bequem zugängliche Einfriertemperatur und erstarrt glasig. Die Messungen erstrecken sich über Mischungen vom reinen Polystyrol zum reinen Lösungsmittel, ihre Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

Herstellung der Substanzen

1. *Polystyrol*

Hochgereinigtes monomeres Styrol wurde bei 225° thermisch ohne Katalysator polymerisiert. Das Polymere wurde in Methyläthylketon gelöst und die hochmolekularen Anteile mit Aceton ausgefällt. Diese Fällung wurde wieder in Methyläthylketon gelöst und daraus drei Fraktionen durch Zugabe von Methanol abgetrennt. Die dritte Fraktion wurde dreimal gelöst und umgefällt, wobei besonders die letzte Fällung aus sehr verdünnter Lösung vorgenommen wurde. Nach ausreichender Trocknung im Vakuum bei 60° wurde das Molekulargewicht zu $M = 22722$ bestimmt, die Einfriertemperatur war $T_G = 82°$.

Der acetonlösliche Anteil des Polymerisates wurde in sieben Fraktionen geteilt und davon die sechste durch mehrfaches Umfällen besonders gereinigt. Sie wurde im Vakuum bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ihr Molekulargewicht war $M = 878$, ihre Einfriertemperatur $T_G = 11°$.

Eine weitere Polystyrolfraktion entstammte einer früheren Arbeit (2), ihr Molekulargewicht war $M = 2300$ und ihre Einfriertemperatur $T_G = 58°$.

Die beiden Molekulargewichte der kürzeren Ketten wurden kryoskopisch, das höhermolekulare viskosimetrisch bestimmt, wobei die Formel von Bamford und Dewar zur Auswertung benutzt wurde.

2. *Hexachlordiphenyl*

Bei der Chlorierung von Diphenyl erhält man verschieden hoch chlorierte Derivate. Ein solches Produkt stellt das technische Clophen A 60 dar. Aus diesem wurden durch Destillation im Vakuum mehrere Fraktionen abgetrennt. Die bei 1 mm Hg und 175—180° übersiedende Fraktion mit einem Molekulargewicht von $M = 368$ wurde als Lösungsmittel ausgewählt. Sie entsprach am besten dem Hexachlordiphenyl ($M = 360{,}89$).

3. *Herstellung der Lösungen*

Die in den verschiedenen Mischungsverhältnissen ausgewogenen Mengen an Polystyrol und Lösungsmittel wurden in Glasrohre eingeschmolzen und bei 120° so lange unter ständigem Hin- und Herbewegen belassen, bis eine völlige Lösung eingetreten war.

Meßmethoden

Die Temperaturleitfähigkeit wurde nach einer früher (3) beschriebenen Methode gemessen. Dabei wird das radiale Absinken der Temperatur mit Thermoelementen verfolgt, wenn eine zylindrische Probe momentan einer Temperaturabnahme von 5° ausgesetzt wird. Sämtliche Messungen erfolgen nach einer Temperzeit von mindestens einem Tag, so daß die Meßwerte Gleichgewichtswerte sind.

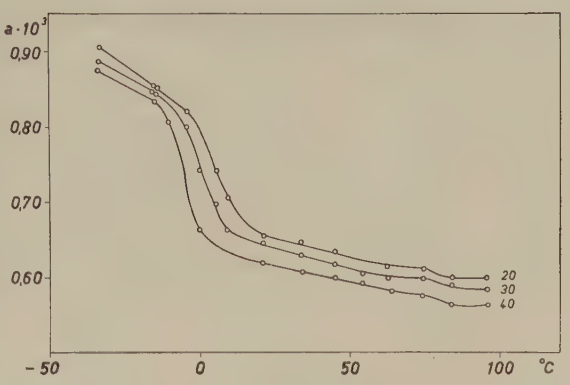


Abb. 1. Temperaturleitfähigkeit a. Lösungen von Polystyrol $M = 878$ in Hexachlordiphenyl (Gew.-%)

Die spez. Wärme wurde nach der in der gleichen Arbeit beschriebenen Kleinintervall-Mischungsmethode bestimmt, die als wahre spez. Wärmen anzusehende c_p-Werte liefert.

Das spez. Volumen wurde dilatometrisch gemessen und aus den Volumen-Temperaturkurven die Einfriertemperatur als Schnittpunkt der Solidus-Liquidusgeraden erhalten.

Aus den drei Meßdaten wurde die Wärmeleitfähigkeit nach der Beziehung

$$\lambda = \frac{a \cdot c_p}{v_s}$$

berechnet.

Ergebnisse

Die Meßwerte der Temperaturleitfähigkeit a sind in den Abb. 1 bis 3 aufgezeichnet. Die aus den Volumenkurven oder den a-T-Kurven erhaltenen Einfriertemperaturen T_G zeigt Abb. 4 in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration an Lösungsmittel. Die den Abb. 1—3 entnommenen Fließtemperaturen T_F, d. h. die Temperaturen des zweiten Sprunges auf den a-T-Kurven (4), zeigt Abb. 5 in ihrer Abhängigkeit vom Molenbruch des Lösungsmittels. Abb. 6 bringt die Abhängigkeit des Wertes der Temperaturleitfähigkeit an der Fließtemperatur a_F vom Polymerisationsgrad und Abb. 7 vom Molenbruch des Lösungsmittels. Aus den Temperaturleitfähigkeitskurven läßt sich auch der besonders charakte-

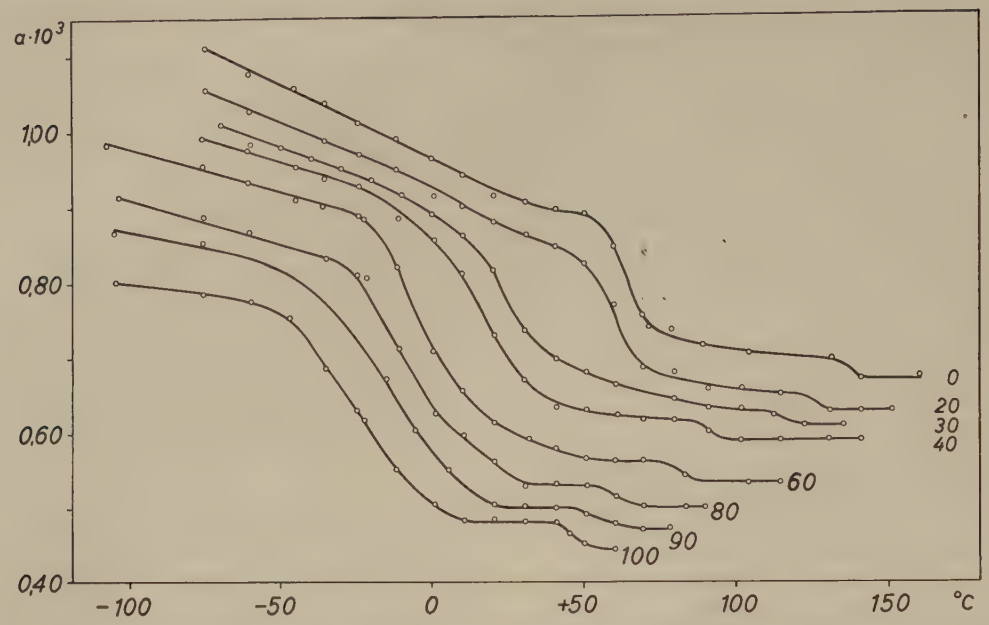


Abb. 2. Temperaturleitfähigkeit a. Lösungen von Polystyrol $M = 2300$ in Hexachlordiphenyl (Gew.-%)

ristische Wert der Temperaturleitfähigkeit bei der Einfriertemperatur a_G entnehmen, dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung in Abb. 8 zu sehen ist.

Die Temperaturabhängigkeit der spez. Wärme c_p, die nur an einem Polystyrol gemessen wurde, zeigt Abb. 9. Die aus den Daten der Abb. 3 und 9 und den entsprechenden Volumenwerten berechneten Wärmeleitfähigkeiten λ sind in Abb. 10 aufgetragen.

Deutung der Ergebnisse

Die a-T-Kurven in Abb. 1 bis 3 ähneln einander in ihrem Verlauf. Doch zeigen die Abb. 2 und 3, daß die einzelnen Kurven zwei Scharen angehören, in Abb. 2 Kurve 0 und 20 der einen, die Kurven 30 bis 100 der

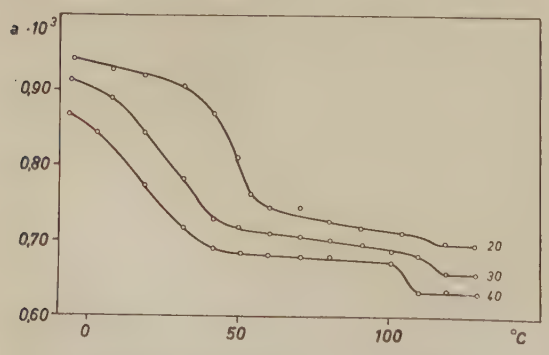


Abb. 3. Temperaturleitfähigkeit a. Lösungen von Polystyrol $M = 22722$ in Hexachlordiphenyl (Gew.-%)

anderen Kurvenschar, die sich besonders im Einfriergebiet von der ersten unterscheidet. Das gleiche gilt wieder von Kurve 20 in Abb. 3 gegen die beiden Kurven 30 und 40. Wie später erörtert wird, entspricht die Kurvenschar mit dem geringen Lösungsmittelzusatz einem festen Polystyrol, während die übrigen einem Gel oder einer Lösung zukommen. Das niedrigmolekulare Polystyrol ist vom Lösungsmittelmolekül so wenig an Größe verschieden, daß es kein charakteristisches hochpolymeres System bilden kann, die a-T-Kurven dieses Systems in Abb. 1 unterscheiden sich daher kaum.

Im ganzen ist bis auf die eben geschilderten Unterschiede der Verlauf der a-T-Kurven beider Scharen ähnlich. Man sieht den fast linearen Abfall im festen Zustand bis zum Einfrierintervall, dem der Sprung von a im Einfriergebiet folgt. Ihm schließt sich ein fast temperaturunabhängiger Verlauf im Zustand „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" an, der durch einen kleinen Sprung bei der Fließtemperatur beendet wird. Im Gebiet der Flüssigkeit ist a wieder sehr wenig temperaturabhängig.

Die Abhängigkeit der Einfriertemperatur vom Molenbruch des Lösungsmittels ist in Abb. 4 aufgetragen. Die Kurven ähneln den Schmelzdiagrammen eines binären Systems, das Mischkristalle bildet. In der Tat ist der Vergleich zutreffend: Ein Glas ist als ein fehlgeordneter (verwackel-

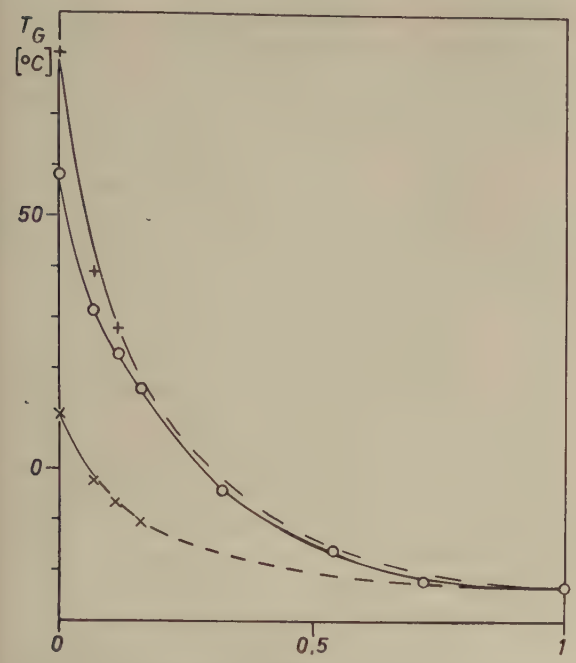


Abb. 4. Abhängigkeit der Einfriertemperatur T_G vom Molenbruch des Hexachlordiphenyls in den Lösungen der Polystyrole. × $M = 878$, ○ $M = 2300$, + $M = 22722$

ter) Kristall aufzufassen. Das Schmelzdiagramm in Abb. 4 entspricht dann einem binären Gemisch der Gläser Polystyrol und Hexadiphenyl*), dessen Ketteneinheiten oder Moleküle sich im Mischglas gegenseitig vertreten können.

Die Abhängigkeit der Fließtemperatur von der Zusammensetzung ist in Abb. 5 zu sehen. Ihr Verlauf ähnelt der des Schmelzdiagrammes.

Das Gebiet der Flüssigkeit mit fixierter Struktur, dem das abszissenparallele Kurvenstück von a zwischen dem Ende des Sprunges im Einfriergebiet und dem Beginn des nächsten an der Fließtemperatur entspricht, wird immer kleiner, je mehr Kettenglieder im Mischglassystem durch Mikromoleküle ersetzt werden. Wie Abb. 2 besonders gut zeigt, wird dabei das Einfrierintervall sehr breit. Die Voraussetzung für eine Fixierung der Struktur der Makromoleküle ist ihre hohe Konzentration und damit gegenseitig häufige Kontaktgebung.

*) Eigentlich ist es ein ternäres System aus Mittelgliedern, Endgliedern und Lösungsmittelmolekülen. Man kann aber bei größeren Konzentrationen an Lösungsmittel die Endgruppen zu den Lösungsmittelmolekülen rechnen [Selbstweichmachung: Ueberreiter und Kanig, J. Colloid Sci. **7**, 569 (1952)], da der Molenbruch der Endgruppen $x_E = 2/P$ bei größeren Kettenlängen sehr klein wird.

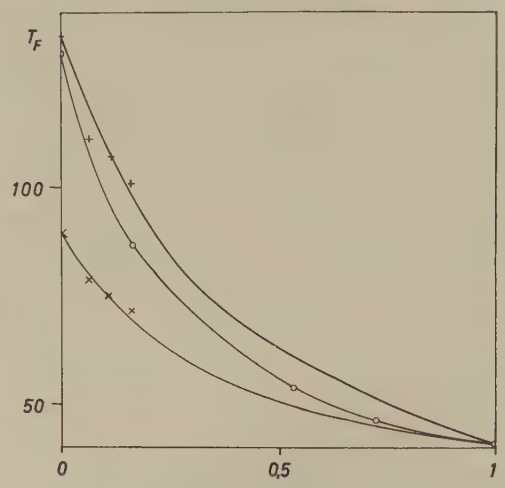


Abb. 5. Abhängigkeit der Fließtemperatur T_F vom Molenbruch des Hexachlordiphenyls in den Lösungen der Polystyrole. × $M = 878$, ○ $M = 2300$, + $M = 22722$

Diese Voraussetzung ist eben bei geringen Konzentrationen nicht mehr gegeben.

Die Temperaturleitfähigkeit an der Fließtemperatur a_F nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad der hochmolekularen Komponente aus dem gleichen Grunde der besseren Ausbildung eines aus Makromolekülen gebildeten, Raumgerüstes zu wie Abb. 6 zeigt. Die Zunahme ist natürlich um so geringer, je größer der Gehalt der Mischung an niedermolekularer Komponente ist, wie die Abhängigkeit von a_F vom zugesetzten Lösungsmittel in Abb. 7 zeigt.

Es bleibt jetzt der anfangs geschilderte Zerfall in zwei Kurvenscharen in Abb. 2 bis 3 zu erklären. Dazu betrachtet man am besten die Abb. 8, in welcher der Wert der Temperaturleitfähigkeit bei der Einfriertemperatur gegen den Molenbruch an Mikromolekülkomponente aufgetragen ist.

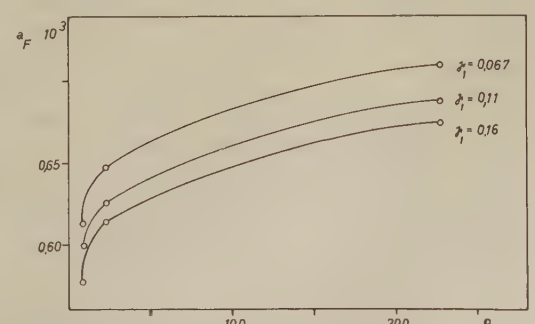


Abb. 6. Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit a_F vom Polymerisationsgrad der Polystyrole in den Lösungen mit einem in Molenbrüchen angegebenen Gehalt an Hexachlordiphenyl

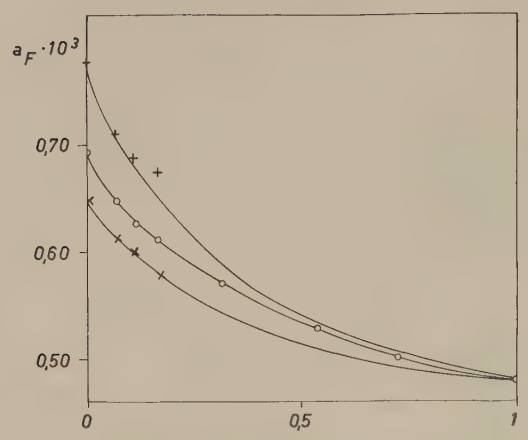


Abb. 7. Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit a_F vom Molenbruch des Hexachlordiphenyls in den Lösungen der Polystyrole. × $M = 878$, ○ $M = 2300$, + $M = 22722$

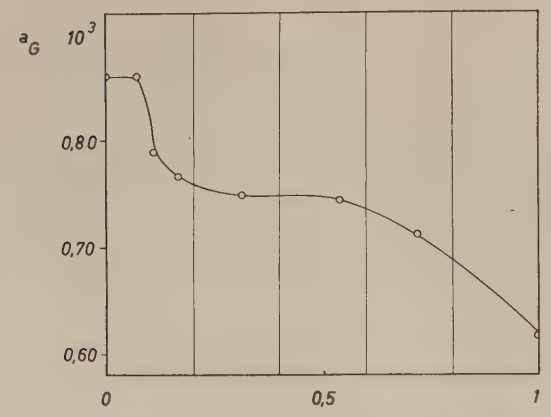


Abb. 8. Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit a_G an der Einfriertemperatur vom Molenbruch des Hexachlordiphenyls in den Lösungen des Polystyrols. $M = 2300$

Die Kurve zerfällt in vier Abschnitte: Der erste Abschnitt ist ein kurzes Stück von fast konstanten a_G-Werten, welche den Kurven der ersten Kurvenschar in Abb. 2 entnommen sind. Die Erklärung kann auf die bekannte Tatsache begründet werden, daß ein hochpolymerer Stoff im festen, glasigen Zustand ein großes Loch- und Spaltensystem von molekularer Größe enthält. In dieses kann eine größere Menge Mikromoleküle eingefüllt werden, ohne daß die Segmente voneinander abgedrängt werden müssen*).

Der zweite Kurvenabschnitt der Abb. 8 wird von Werten a_G aus Mischungen gebildet, in welchen das Löchervolumen aufgefüllt ist. Die Segmente müssen deshalb bei diesen Mischungen durch die weitere Zugabe von Mikromolekülen voneinander getrennt werden. Bei dieser Trennung von Segmenten voneinander werden eine Fülle von neuen molekularen Löchern und Spalten erzeugt. Damit ist naturgemäß ein starker Abfall der Makromolekülkopplung und damit von a verbunden. Während bei der ersten Kurvenschar das Aussehen der a-T-Kurven dem festen Polystyrol gleicht, weil das Auffüllen der molekularen Löcher kein starker Eingriff war, verändert die Trennung der Segmente den Charakter des Systems, was sich im veränderten Aussehen der a-T-Kurven besonders im Einfriergebiet äußert. In diesem Polystyrol-Lösungsmittelbereich erfolgt also die eigentliche „äußere Weichmachung". Dem starken Abfall der a_G-Kurve folgt wieder eine geringere Änderung mit zunehmender Konzentration an Lösungsmittel. Bei den durch diese Werte repräsentierten Mischungen werden allmählich die Spalten und Löcher zwischen den Segmenten wieder aufgefüllt. Während der Vorgang der Schaffung von neuen molekularen Löchern nach Auffüllung der im reinen Polymeren bereits vorhandenen ein das Gefüge stark ändernder Einfluß war, ist die Auffüllung der Spalten nach erfolgter Neubildung wieder ein das Gefüge weniger stark beeinflussender Eingriff. Dem entspricht der nur geringe Abfall von a_G.

Dieser Prozeß ist bei dem vorliegenden binären System abgeschlossen, wenn auf jedes Kettenglied ein Lösungsmittelmolekül kommt. Das kann natürlich bei anderen Lösungsmitteln anders sein.

Dann tritt wieder ein stärkerer Abfall der Temperaturleitfähigkeit ein. Denn in den nun folgenden Lösungen treten allmählich „freie" Lösungsmittelmoleküle im Ge-

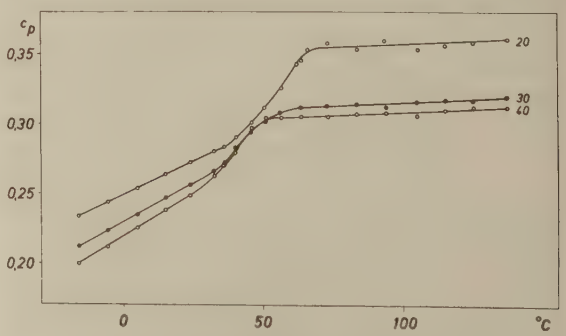


Abb. 9. Spez. Wärme der Lösungen des Polystyrols $M = 22722$ in Hexachlordiphenyl (Gew.-%)

*) Ausführliche Messungen darüber liegen vor bei E. Jenckel, Kunststoffe **45**, 3 (1955).

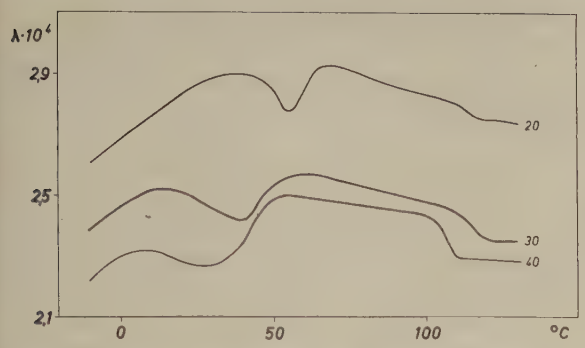


Abb. 10. Wärmeleitfähigkeit λ der Lösungen des Polystyrols $M = 22722$ in Hexachlordiphenyl (Gew.-%)

gensatz zu den bisher gebundenen auf, wie schon Würstlin aus dielektrischen Messungen am weichgemachten System geschlossen hat. Das makromolekulare Gel verliert immer mehr seinen Zusammenhang und geht in eine Lösung über, was sich im stärkeren Abfall von a_G auswirkt, bis schließlich der a_G-Wert des reinen Lösungsmittels erreicht ist.

Die Kurven der spez. Wärme in Abb. 9 dienten hauptsächlich dazu, die Kurven der Wärmeleitfähigkeit in Abb. 10 zu berechnen. Die λ-T-Kurven zeigen mit besonderer Deutlichkeit die Änderung des Kurvenaussehens, die Verbreiterung des Einfrierintervalles und die stärkere Auswirkung der Fließtemperatur bei Zunahme der mikromolekularen Komponente im Gebiet der Weichmachung, des Gels und der Lösung.

Zusammenfassung

Es werden Polystyrolfraktionen vom Molekulargewicht $M = 878$, 2300 und 22722 in Hexachlordiphenyl gelöst und alle Konzentrationsbereiche vom reinen Polystyrol zum Lösungsmittel berücksichtigt.

Die Temperaturleitfähigkeit, spez. Wärme und das spez. Volumen werden in einem größeren Temperaturbereich gemessen, in welchem das Einfriergebiet liegt. Aus diesen Daten wird die Wärmeleitfähigkeit berechnet.

Das Einfrierdiagramm der Mischungen entspricht einem Mischglassystem, dessen Moleküle oder Kettenglieder sich im Mischglas gegenseitig vertreten können.

Die Temperaturleitfähigkeit-Temperatur-Kurven zeigen zwei Kurvenscharen, deren eine den festen oder weichgemachten Polystyrolen, deren andere hingegen den Gelen und Lösungen entspricht.

Die Werte der Temperaturleitfähigkeit an der Einfriertemperatur zeigen in ihrer Abhängigkeit vom Zusatz an niedrigmolekularen Lösungsmitteln die Gebiete des weichgemachten Hochpolymeren, des Gels und der Lösung. Beim vorliegenden System beginnt die Lösung bei einem Verhältnis von Kettenglied zu Lösungsmittel wie 1 : 1.

Die Wärmeleitfähigkeit-Temperatur-Kurven zerfallen ebenfalls in zwei Kurvenscharen wie diejenigen der Temperaturleitfähigkeit.

Literatur

1) Ueberreiter, K. und S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951); K. Ueberreiter und E. Otto, Z. Naturforschg. **8a**, 664 (1953); K. Ueberreiter und E. Otto, Kolloid-Z. **133**, 26 (1953).

2) Ueberreiter, K. und E. Otto, Z. Naturforschg. **8a**, 664 (1953).

3) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Z. Naturforschg. **5a**, 101 (1950).

4) Loc. cit. 1).

Aus dem Labor für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Permeation, Diffusion, Adsorption und Quellung an Hochpolymeren

I. Elektrisch registrierende Apparatur und einige Test-Messungen

Von F. H. Müller und E. Hellmuth

Mit 29 Abbildungen

(Eingegangen am 2. November 1955)

Inhaltsübersicht

I. Einleitung und Problemstellung.
II. Theoretisches.
III. Meßtechnik.
IV. Meßanordnung.
A. Allgemeiner Aufbau der Apparatur.
B. Torsionssysteme.
V. Ausführung der Messungen.
VI. Auswertung.
VII. Meßergebnisse.
A. Adsorptionsisothermen an Aluminiumoberflächen.
B. Messungen an Polyamidfolien.
C. Untersuchungen an Polystyrolfolien.
VIII. Schlußbemerkung.

I. *Einleitung und Problemstellung*

Die Permeabilität hochpolymerer Werkstoffe für Gase und Dämpfe zu kennen, ist für deren Anwendung häufig von Bedeutung. Besonders interessiert die Durchlässigkeit für Wasser.

Eine der ersten Messungen über Permeation, nämlich über den Durchtritt von Gasen durch Kautschuk, stammt von T. Graham (1866) (1). Seitdem wurden, meist auf technischer Basis, viele weitere Messungen der Permeabilität von Kunststoffen durchgeführt.

Lange Zeit konnte man sich den Durchtritt von Gasen durch feste hochpolymere Membranen nur als Strömung durch vorhandene Poren vorstellen*). Man berechnete unter Annahme der Gesetze für Molekularströmung durch Kapillaren Porenweiten, Hohlraumvolumen und ähnliche Größen.

Nimmt man aber an, daß die Porenweite in der Größenordnung der molekularen Zwischenräume liegt, so kann man eigentlich kaum mehr von einer derartigen „Strömung" sprechen. Die Moleküle können schließlich nur noch einzeln durch das umgebende makromolekulare Gerüst wandern, sie diffundieren im Material.

Wenn es sich bei der Permeation um eine Diffusion und damit um Platzwechselvorgänge handelt, so sollten Beziehungen zu anderen, ebenfalls mit Platzwechseln zusammenhängenden physikalischen Vorgängen (z. B. zur Relaxation) bestehen.

Das Ziel dieser Arbeitsserie ist es, Untersuchungen über derartige Zusammenhänge von Diffusion und anderen Vorgängen in hochpolymeren Festkörpern durchzuführen. Notwendige Voraussetzung hierzu ist eine Apparatur von ausreichender Genauigkeit zur Messung der die Diffusion bestimmenden physikalischen Größen. Die erste Aufgabe bestand also darin, eine solche Apparatur zu erstellen.

II. *Theoretisches*

Da im Schrifttum verschiedene Formulierungen der Meßgrößen und für deren Zusammenhänge üblich sind, seien im folgenden die wichtigsten Gleichungen und Begriffe nochmals kurz zusammengestellt.

Für die Löslichkeit von Gasen in hochmolekularen Festkörpern gilt für die Konzentrationen in beiden Phasen der Verteilungssatz:

$$\frac{c_{Phase\,1}}{c_{Phase\,2}} = K(T) = \text{const.}\ (T = \text{abs. Temp.}) \qquad [1]$$

In der Gasphase (Phase 2) kann bei Annahme der Zustandsgleichung für ideale Gase die Konzentration durch den Druck p ersetzt werden. Man erhält dann für die Konzentration des Gases in der Lösung (Phase 1) das Henry-Daltonsche Gesetz:

$$c = \frac{K(T)}{RT} \cdot p \quad \text{oder} \quad c = s(T) \cdot p \qquad [1a]$$

(R = Gaskonstante),

wobei s Löslichkeitskoeffizient genannt wird.

Mißt man c in g · cm^{-3}, so ergibt sich $[s]$ = g · cm^{-3} · torr^{-1} = sec^2 · cm^{-2}.

In der technischen Literatur wird oft statt s der Bunsensche Adsorptionskoeffizient a angegeben. Hier gilt:

$$c = a(T) \cdot \frac{p}{p_0} \qquad [1b]$$

(p_0 = 760 torr, T_0 = 273° K).

c und a wird hier in Mol · cm^{-3} oder cm^3 (nTp) · cm^{-3} angegeben. Dabei sind 22400 cm^3 (nTp) = 1 Mol (Mol als Masseneinheit, nTp = Normalbedingungen T_0, p_0).

Durch dieses Gesetz wird die Löslichkeit von Gasen in Hochpolymeren gut beschrieben. Für kondensierbare Gase (Dämpfe) stellt es jedoch nur ein Grenzgesetz für kleine Konzentrationen bzw. Drucke dar. Bei höheren Drucken treten beträchtliche Abweichungen auf. Bestimmt man hier experimentell bei konstanter Temperatur die Löslichkeit, auch Quellung Q genannt, in Abhängigkeit vom Dampfdruck p, so erhält man Quellungsisothermen, die meist einen S-förmigen Verlauf zeigen (3). Bei einer Auftragung Q als Funktion von p/p_s (p_s = Sättigungsdampfdruck) ergeben sich Isothermen, die bei vielen Stoffen nur eine geringe oder keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Die so erhaltenen Isothermen können oft mit der von Brunauer, Emmett und Teller (4) abgeleiteten Adsorptionsisotherme für Dämpfe an Festkörpern beschrieben werden.

Allgemein folgen die Gesetze der Löslichkeit und Quellung aus der Tatsache, daß das chemische Potential μ einer Substanz in zwei im Gleichgewicht miteinander stehenden Phasen gleich ist. Daher ergibt sich auch kein Unterschied, ob die Probe sich z. B. in einer gesättigten Wasserdampfatmosphäre oder in direktem Kontakt mit Wasser befindet (siehe auch (3)).

Die Wanderung des gelösten Gases innerhalb der Probe, die Diffusion, erfolgt durch Platzwechsel. Ein derartiger „aktivierter" Prozeß kann, wie alle Platzwechselvorgänge, durch folgende Gleichungen beschrieben werden (5):

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E}{kT}} = f(\Delta F^*, T) = f(\Delta U^*, \Delta S^*, T) \qquad [2]$$

$$D = \frac{1}{3} \nu \cdot \bar{l}^2 \qquad [3]$$

(ν = Platzwechselfrequenz; E = experim. Aktivierungsenergie; ΔF^* = Freie Aktivierungsenergie; ΔU^* = Aktivierungsenergie; ΔS^* = Aktivierungsentropie; T = abs. Temperatur; k = Boltzmann-Konstante; D = Diffusionskonstante; $\bar{l}$ = mittlere Sprungweite).

Bestehen im Material Konzentrationsdifferenzen, so ermöglichen also Platz-

*) Hier sei besonders auf die zusammenfassende Darstellung der bis 1938 vorliegenden Ergebnisse in dem sehr ausführlichen Referat von E. Manegold (2) hingewiesen.

wechsel einen Ausgleich. Der Ausgleichsvorgang findet gemäß den Fickschen Gesetzen statt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c),\quad J = -D \operatorname{grad} c. \qquad [4]$$

(D = Diffusionskoeffizient, $\dot{n} = J$ = Diffusionsstromdichte; c = Konzentration; t = Zeit).

Bei der Behandlung ebener Probleme (Diffusion in Folien) kann man sich auf die eindimensionale Form dieser Gleichungen beschränken:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(c)\,\frac{\partial c}{\partial x}\right),\quad J = -D(c)\frac{\partial c}{\partial x}. \qquad [4a]$$

Diese vereinfachen sich bei konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2},\quad J = -D\frac{\partial c}{\partial x}. \qquad [4b]$$

Wenn ein bestimmtes Konzentrationsgefälle ($\partial c/\partial x$ = const) laufend eingestellt und erhalten bleibt, so folgt hieraus ein stationärer Diffusionsvorgang. Dann gilt $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Für die Diffusionsstromdichte im Gleichgewicht erhält man:

$$J = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}. \qquad [5]$$

$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x}$ kann dann, wenn d die Dicke einer planen Probe und $c_1 - c_2$ die Konzentrationsdifferenz zwischen beiden Oberflächen im Materialinneren ist, durch $\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_1 - c_2}{d}$ ausgedrückt werden:

$$J = -D\frac{c_1 - c_2}{d}. \qquad [5a]$$

Ist nun I der Diffusionsstrom durch die Fläche F ($J = I/F$) und P die zugehörige dickennormierte Stromdichte ($P = J \cdot d = I\,d/F$), so kann man die letzte Gleichung auch schreiben:

$$\frac{I}{F} = -D\frac{c_1 - c_2}{d}, \quad [5b] \qquad P = -D(c_1 - c_2). \quad [5c]$$

Die Größe P erweist sich bei Diskussion von Meßergebnissen oft als besonders bequem und übersichtlich.

Bei der Diskussion der Durchlässigkeitsbestimmungen für Gase durch Kautschuk zerlegte schon T. Graham (1) den Durchtritt in drei Schritte.

1. Lösung in der Probe (Eintritt des Gases in die Folienoberfläche).
2. Diffusion durch die Probe.
3. Austritt aus der Probe (Verdampfen).

Diese Aufteilung des Gesamtvorganges wird beibehalten. Setzt man voraus, daß sich die Lösungsgleichgewichte in den Randschichten schnell gegenüber dem Diffusionsgleichgewicht im Inneren einstellen*), so läßt sich im Idealfall der 1. und 3. Schritt durch das Henry-Daltonsche Gesetz [1a] und der 2. Vorgang durch das Ficksche Gesetz [5] beschreiben.

Aus

$$P = -D(c_1 - c_2) \quad \text{und} \quad c = sp$$

folgt

$$P = -D \cdot s(p_1 - p_2),$$
$$P = -P^0 \Delta p. \qquad [6]$$

Hierbei definiert man

$$D \cdot s = P^0 \qquad [7]$$

als Permeationskonstante.

In c. g. s.-Einheiten hat P^0 die Dimension g cm^{-1} sec^{-1} torr^{-1} = sec.

Während also der Begriff Diffusion sich auf Konzentrationsausgleichvorgänge im Inneren eines Materials bezieht, wird die Bezeichnung Permeation dann angewendet, wenn die Konzentrationsdifferenz sich auf die Konzentration im Raum vor und hinter der Folie bezieht, also der Ein- und Austritt des diffundierenden Mediums in die Betrachtung einbezogen sind. Damit wird sofort klar, daß der Permeationskoeffizient sowohl die Diffusionskonstante als auch die Löslichkeits- bzw. Quellungskonstante enthalten muß. Dieser Zusammenhang dokumentiert sich in der einfachen Form der Gl. [7].

Bei stationären Vorgängen kann der „Strom" an den Oberflächen keine Unstetigkeit zeigen. Daher kann ohne weiteres der Diffusionsstrom bzw. die -stromdichte auch als Permeationsstrom (-stromdichte) bezeichnet werden. Auch in dieser Arbeit wird diese, in der Literatur übliche, Ausdrucksweise angewendet werden.

Bei allen diesen Begriffsbildungen beachte man die Ähnlichkeit zu elektrischen Größen, die auch schon dazu geführt hat, Permeationsvorgänge in geschichteten Medien mit Hilfe von Widerständen und Kondensatoren elektrisch nachzubilden und zeitliche Einstellvorgänge an diesen Modellen zu messen.

Bei Anwendung von Gl. [1b] für die Löslichkeit wird die Permeationskonstante in einigen Veröffentlichungen anders definiert. Hier setzt man:

Aus: $P = -D(c_1 - c_2)$ und $c = a\,p/p_0$ folgt entweder wie oben:

$$P = -P^0 \Delta p \quad \text{mit} \quad P^0 = Da/p_0 = D \cdot s$$

oder aber:

$$P = -P^a \Delta p/p_0 \quad \text{mit} \quad P^a = Da \qquad [6a, 7a]$$

Diese Permeationskonstante P^a hat in c. g. s.-Einheiten die Dimension g · sec^{-1} · cm^{-1}.

Bei den Angaben der Permeationskonstanten P^a in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \cdot \frac{\text{cm}^3\ (\text{nTp})}{\text{cm}^3}$ „kürzt" man oft die Masseneinheit cm^3 (nTp) gegen die Volumeneinheit cm^3. Diese „Einheit" stimmt dann mit der Dimension der Diffusionskonstanten überein.

Der Permeationskoeffizient P^b hat diese Dimension, wenn man für die Löslichkeit Gl. [1] $c = K \cdot c'$ ansetzt und damit die Konzentrationen c' in den Gasphasen in die Permeationsgleichung einführt. Dann ergibt sich:

$$P = -P^b \Delta c' \quad \text{mit} \quad P^b = DK.$$

Bei Literaturangaben sind die Werte in verschiedenster Weise angegeben. Bei Vergleichen ist also stets auf die angegebenen Einheiten zu achten. In einigen Arbeiten, besonders über biologische Objekte,

*) Dies ist in dem einzelnen Fall jeweils nachzuprüfen.

wird auch nur eine Permeationsstromdichte ohne Berücksichtigung und Angabe der Dicke mitgeteilt (z. B. E. Manegold (2)).

Die oben entwickelten Gleichungen

$$P = -P^0 \Delta p \quad \text{und} \quad Ds = P^0$$

können, wie das Vorausgehende zeigt, streng nur angewendet werden, wenn der Diffusionskoeffizient konstant und die Löslichkeit durch das Henrysche Gesetz gegeben ist.

In vielen Fällen genügt daher nicht die Angabe eines Permeationskoeffizienten zur Charakterisierung der Durchlässigkeit, wie oft vermutet wird (vgl. wieder die Analogien zu elektrischen Größen: z. B. ist häufig auch die Leitfähigkeit eine Funktion der Feldstärke usw.).

Ist der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient von der Konzentration abhängig, so ist auch der Konzentrationsverlauf in der Folie nicht linear ($\partial c/\partial x \neq$ const).

Es gilt allgemein (6):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{u}{N_L} \frac{\partial}{\partial x}\left(c \frac{\partial \mu}{\partial x}\right) \qquad [8]$$

und im stationären Fall: $c\,\partial\mu/\partial x =$ const.

Dabei ist u die Beweglichkeit der diffundierenden Moleküle und N_L die Loschmidtsche Zahl.

Einen angenäherten mittleren Diffusionskoeffizienten erhält man in diesen Fällen, wenn man auf Gleichung

$$P = -D\Delta c \qquad [5c]$$

zurückgeht und Δc aus der zugehörigen Quellungsisotherme entnimmt. Aus Versuchen bei kleinen Δc-Werten kann man die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration berechnen. Man bestimmt aber hierbei nur mittlere Koeffizienten jeweils über das Intervall von c bis $c + \Delta c$:

$$\overline{D} = \frac{1}{c}\int_{c}^{c+\Delta c} D\,dc.$$

Beobachtet man die Quellung oder Entquellung einer Probe als Funktion der Zeit, so kann man bei einfachen geometrischen Formen den zeitlichen Verlauf der Gewichtszunahme der Probe berechnen und hieraus die Diffusionskonstante bestimmen.

Für den Fall einer dünnen Platte (Dicke d, Fläche F), bei der die Randeffekte vernachlässigt werden können, gilt (6, 7):

$$\frac{Q(t)}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-y} + \frac{1}{9}e^{-9y} + \frac{1}{25}e^{-25y} + \cdots\right)$$

$$\text{mit } y = \frac{\pi^2 D}{d^2} t. \qquad [9]$$

Im Bereich $\frac{Q}{Q_\infty} < 0{,}6$ ist als Näherung brauchbar

$$\frac{Q(t)}{Q_\infty} = \sqrt{\frac{16\,D\,t}{\pi d^2}} \qquad [10]$$

Für $\frac{Q}{Q_\infty} > 0{,}4$ können alle Glieder bis auf das erste vernachlässigt werden. Man erhält dann:

$$\frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-y}$$

oder

$$\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_\infty}\right) = -y + \ln\frac{8}{\pi^2} \qquad [9a]$$

$$\text{bzw. } D = \frac{d^2}{\pi^2} \frac{d \ln (1 - Q/Q_\infty)}{dt}.$$

Läßt man die Folie schrittweise von c_0 auf c_1, dann von c_1 auf c_2 usw. quellen, so erhält man, wenn Δc genügend klein ist, mittlere Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration.

Den Diffusionskoeffizienten, getrennt von dem Einfluß der Löslichkeit, kann man jedoch auch aus dem Anlaufvorgang durch eine Folie bei der Permeation bestimmen.

Es gilt für die „Induktionszeit" L, die man experimentell leicht ermitteln kann (siehe Abb. 1):

$$L = \frac{d^2}{D} \frac{1}{c_1 - c_2}\left(\frac{c_1}{6} + \frac{c_2}{3} - \frac{c_0}{2}\right) \qquad [11]$$

Dabei ist: c_0 die Konzentration in der Folie bei Beginn der Messung; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen an den Oberflächen der Probe von der Dicke d.

Für c_0 und c_2 gleich Null vereinfacht sich Gl. [11] zu:

$$L = \frac{d^2}{6\,D}. \qquad [11a]$$

Man kann also prinzipiell sowohl D als P^0 aus einer Permeationsmessung erhalten und aus $P^0 = D \cdot s$ den Löslichkeitskoeffizienten s berechnen.

Diese Methode wurde von H. Daynes (8) eingeführt und von R. Barrer (9) vervollkommnet.

Wir verwenden beide Methoden der Auswertung.

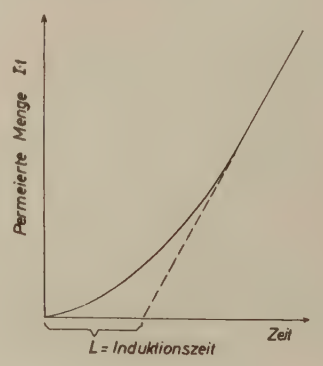


Abb. 1. Gleichgewichtseinstellung des Permeationsstromes

III. *Meßtechnik*

A. Permeation

Die meisten technischen Messungen der Wasserdurchlässigkeit werden mit der Wägemethode, die zum Teil durch Normvorschriften festgelegt ist (10), durchgeführt. Eine weitere Methode arbeitet mit einer evakuierten Apparatur. Die Probe als Folie trennt einen Raum mit gegebenem Gas- oder Dampfdruck von einem anderen mit kleinerem Druck oder dem Druck Null. Der Druckanstieg im zweitgenannten wird gemessen (7, 11 bis 15).

Eine Verkürzung der Meßzeit erhält man, wenn man das Volumen V_2 der Niederdruckseite der Anlage sehr klein halten kann. Dies läßt sich für kondensierbare Gase mit einer von F. H Müller (16) beschriebenen Methode erreichen, bei der der in einer bestimmten Zeit durch die Folie tretende Dampf in einer kleinen abtrennbaren Kühlfalle ausgefroren wird. Bestimmt wird nach dem Wiederverdampfen bei bekanntem Volumen der Kühlfalle und bekannter Temperatur der Druck. Für größenordnungsmäßige Bestimmungen der Durchlässigkeit ist diese Methode gut brauchbar. [Eine Verbesserung siehe bei P. E. Rouse (17)].

Zur Permeationsmessung quantitativ absorbierbarer Gase und Dämpfe, besonders für Wasserdampf, wurde 1944 von R. Vieweg und Th. Gast (18) aus der zuletzt genannten Methode eine weitere entwickelt, die eine laufende Registrierung ermöglicht. Die Menge der durch die Meßprobe tretenden Fremdmoleküle wird hier als Gewichtszuwachs einer Adsorptionspille bestimmt, die mit einer elektrisch anzeigenden Torsionswaage gewogen wird*).

B. Löslichkeit bzw. Quellung

Bei den Messungen kann entweder nur das Gleichgewicht bestimmt werden, oder es können ebenfalls die Zeitkurven aufgenommen werden.

Wieder besteht die einfachste Methode zur Bestimmung der Wasseraufnahme in der Wägung. Platten, die man in klimatisierten Räumen oder in Wasser lagert, werden laufend gewogen [genormte Methode (10)].

*) Weitere Methoden arbeiten mit Doppelbrechung, interferometrischen Bestimmungen von Brechungsindices-Gradienten, radioaktiven Indikatorsubstanzen usw. (19).

Genauer ist das Verfolgen der Gewichtsveränderung einer Probe in einer Glasapparatur. Hier wird, wie bei den Permeationsmessungen, die Gewichtsänderung bei konstantem Gasdruck p mit einer Federwaage bestimmt.

Bei der üblichen, mit optischer Anzeige arbeitenden Anordnung ergeben sich Schwierigkeiten für die Bestimmung der Verlängerung mit dem Meßmikroskop. Besser bewährt sich daher auch hierbei eine elektrisch anzeigende Torsionswaage*).

C. Wahl der Meßmethoden

Da auf möglichst hohe Genauigkeit und auf zeitliche Verfolgung sowohl des Permeationsstromes als des Quellungsverlaufes Wert gelegt werden mußte, fiel die Wahl auf die Anwendung von Torsionssystemen mit elektrischer Anzeige, die zugleich eine Registrierung gestatteten.

Das Permeationssystem mußte hierbei im allgemeinen empfindlicher gewählt werden als die Quellungswaage.

IV. *Meßanordnung*

A. Allgemeiner Aufbau der Apparatur

Abb. 2 zeigt im Prinzip die Apparatur, die zunächst zur Messung von Permeation und Quellung für Wasser als diffundierendes Gas eingerichtet wurde. Mit ihr kann der Permeationsstrom sowohl nach der Ausfriermethode von F. H. Müller (K) als nach der Methode von R. Vieweg und Th. Gast gemessen werden (W_p). Die Quellung als Funktion der Zeit kann mit einer weiteren elektrisch anzeigenden Torsionswaage (W_Q) bestimmt werden. Diese Messungen sind im Bereich von 10 bis 60° C als Funktion der Temperatur möglich.

1. Messung des Permeationsstromes durch eine Probe

Auf der einen Seite der Folie kann ein bestimmter Wasserdampfdruck eingestellt und laufend aufrechterhalten werden, während auf der anderen Seite der Membran der durchtretende Wasserdampf gemessen und weggeschafft wird. Im folgenden werden Größen des Teiles der Anlage, in dem der Dampfdruck erzeugt wird, mit dem Index 1 bezeichnet. Der Index 2 wird für Teile und Daten des anderen Teiles verwendet.

*) Eine Methode zur „schnellen" Bestimmung der Gleichgewichtsaufnahme kondensierbarer Gase ist mit einer von F. H. Müller angegebenen, ebenfalls auf Ausfrieren beruhenden Anordnung möglich (20), die aber Reproduzierbarkeit und Identität der Adsorptions- und Desorptionsisothermen voraussetzt.

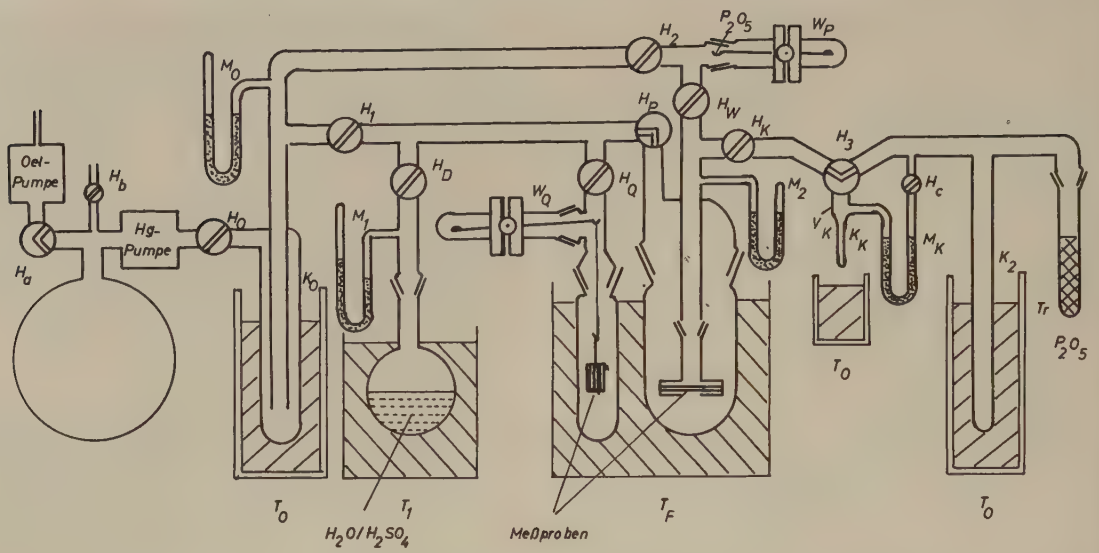


Abb. 2. Aufbau der Glasapparatur

a) Meßprobeneinspannung

Von der Membranhalterung wird neben leichter Auswechselmöglichkeit der Probe ein sicherer Gasabschluß beider Teile der Apparatur gegeneinander verlangt, der auch bei einer Temperaturänderung zwischen 10° und 60° C erhalten bleiben soll. Die Probenhalterung (Abb. 3), bei der die Folie zwischen 10 mm breiten planen Ringflanschen eingespannt und an der Seite durch Quecksilber abgedichtet wird, wurde aus Stahl hergestellt und vernickelt. Vernickelter Stahl amalgamiert nicht und wird auch nicht durch Wasser angegriffen.

Um diese Zelle leicht von der Apparatur abnehmen zu können, wurde sie mit Teil 2 der Anlage durch ein Schliffpaar verbunden. Schliffverbindungen, bei denen Kern und Hülse aus verschiedenem Material bestehen, erwiesen sich bei Temperaturänderungen leicht als undicht. Daher wurde, um an der Stahlzelle einen Glasschliff befestigen zu können, in diese zunächst ein Rohr aus Covar eingelötet und hieran der Glasschliff angeglast. Die Leitung zu Teil 2 endet mit einem Kernschliff in einer Glasglocke, die man zum Einbringen der Zelle öffnen kann. In dieser Glocke herrscht während der Messung der Druck p_1, der im Teil 1 eingestellt wird.

b) Druckseite

Im Teil 1, der durch Hahn H_1 von der Pumpanordnung getrennt ist, wird der Wasserdampfdruck in einem Kolben, absperrbar durch H_D, erzeugt. Der Druck p_1 kann am Manometer M_1 abgelesen werden; er steht im Gleichgewicht mit der im Kolben befindlichen Flüssigkeit und bleibt daher, solange sich hier die Temperatur nicht ändert, konstant, auch wenn laufend Wasser durch die Folie tritt. Der maximal wählbare Dampfdruck ist begrenzt durch die Tatsache, daß die Rohrleitungen und Torsionssysteme sich auf Zimmertemperatur (25° C) befinden. Untersuchung der Permeation für höhere Dampfdrucke würde ein Aufheizen aller dieser Teile erfordern, um Kondensation zu vermeiden.

c) Meßseite

Im Teil 2 der Anordnung, der durch Hahn H_2 evakuiert werden kann, gibt es zwei Möglichkeiten, den H_2O-Dampfdruck klein zu halten ($p_2 < 10^{-2}$ torr) und dabei den Permeationsstrom zu messen:

Messung des Stromes durch Adsorption: Schließt man H_k und öffnet H_w, so wird das Wasser von der Zelle zum Trockenmittel der Torsionswaage W_p wandern. Aus der zeitlichen Gewichtsänderung der Trockensubstanz, die registriert wird, erhält man sofort den Permeationsstrom. Da die Versuche oft über mehrere Tage geführt werden müssen, kann man nicht während der ganzen Versuchszeit dasselbe Trockenmittel verwenden. Dreht man dann die Hähne H_w zu und H_k auf, so gibt man bei Normalstellung des Dreiwegehahnes H_3 dem durch die Probe permeierenden Dampf den Weg zum Trockengefäß Tr frei. Bei dieser Stellung der Hähne im Teil 2 kann das Trockenmittel der Waage erneuert werden, ohne dabei die Messung

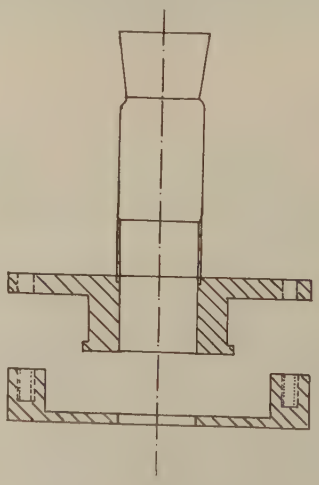


Abb. 3. Probenhalterung

zu unterbrechen. Durch die Hähne H_1 und H_w bleibt die Meßanordnung abgeschlossen (alle Hähne sind Hochvakuumhähne).

Permeationsstrommessung durch Kondensation: Zu Kontrollmessungen und Vorversuchen zur Bestimmung der Größenordnung des Permeationsstromes wurde diese Meßeinrichtung nach der Ausfriermethode in die Anlage eingebaut.

Zur Messung mit dieser Anordnung wird Hahn H_w geschlossen und die Meßprobe durch den Hahn H_k mit den Kondensationsgefäßen verbunden. Bei Normalstellung des Hahnes H_3 kondensiert der Wasserdampf in der Kühlfalle K_2. Den Strom I bestimmt man, indem man während einer Zeit Δt durch Drehen von H_3 den Strom in das Volumen V_k leitet und in der Falle K_k ausfriert. Aus dem Druck p_k, der am Manometer M_k angezeigt wird, kann, nachdem die kondensierte Menge $I\Delta t$ wieder verdampft ist und Raumtemperatur angenommen hat, der Permeationsstrom I berechnet werden. Nach der Ablesung des Druckes wird der im Volumen V_k befindliche Dampf durch kurzes Drehen des Hahnes H_3 in die Falle K_2 ausgefroren. Das Trockengefäß Tr bleibt stets angeschlossen. Wird die Falle K_2 nicht mehr gekühlt, so bindet das in Tr gelagerte Trockenmittel sowohl durch die Folie tretenden als den aus der Kühlfalle wieder verdampfenden Wasserdampf.

Zur Kontrolle des Gesamtdruckes p_2 wurde das Manometer M_2 angebracht. Hier kann festgestellt werden, inwieweit die Trockenmittel verbraucht sind.

2. Quellungsmessungen

In Abb. 2 erkennt man eine zweite Torsionswaage W_Q, an der eine Meßprobe temperierbar aufgehängt werden kann. Je nach Stellung der Hähne H_Q und H_p kann man Permeations- und Quellungsmessungen getrennt bzw. gleichzeitig durchführen (s. Abb. 15).

3. Pumpanlage

Vor den Messungen müssen die Proben gut entquollen werden. Bei geöffneten Hähnen H_1, H_Q, H_p, H_2 und H_w sind beide Seiten der Permeationsprobe und die Quellungsprobe mit der Kühlfalle K_0 verbunden. Über diese Kühlfalle ist die Apparatur auch an die Pumpanlage angeschlossen. Das System wird mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und einer rotierenden Ölpumpe evakuiert. Der Druck in der Anlage wird mit dem Manometer M_0 (Dreh-McLeod) kontrolliert.

4. Temperierung

Die Meßproben in der Permeationszelle und an der Quellungswaage werden durch den gleichen (Höppler-) Thermostaten temperiert (T_F). Ein weiterer Thermostat hält die Temperatur des Wasserbades T_1 konstant. Die Stellen T_0 werden nach Bedarf mit flüssiger Luft gekühlt.

B. Torsionssysteme

Bei den hier durchzuführenden Messungen sollen Gewichtsänderungen bestimmt werden. Zur Beobachtung kleiner Differenzkräfte überführt man diese zweckmäßig in Drehmomentänderungen. Die bei konstantem Richtmoment bewirkten Winkeldifferenzen können leicht gemessen und registriert werden (Torsionswaagen). Hierzu könnte man prinzipiell einen Spiegel im Drehpunkt anbringen und die Kraftänderung mit einem Lichtzeiger bestimmen. Dieser Weg wurde hier nicht gewählt*). Es ist aber auch möglich, die Winkeldifferenz in Änderungen elektrischer Größen zu überführen. Das läßt sich auf verschiedene Weisen erreichen:

Durch eine Winkeländerung können die geometrischen Daten eines Plattenkondensators variiert werden. In einer von H. Blum (22) entwickelten Anordnung wird durch diese Kapazitätsänderung die Frequenz eines Schwingkreisoszillators verstimmt. Die Frequenzänderung wird unter Ausnutzung der steilen Resonanzkurve eines Quarzes in eine Amplitudenänderung überführt, die nach Weiterverstärkung gemessen wird.

Man befestigt im Drehpunkt eine Spule (Drehspule), die sich im magnetischen Wechselfeld einer zweiten fest angebrachten Spule bewegt. Dann wird in der Drehspule eine von der Lage des Feldes zur Spule abhängige Wechselspannung induziert. Diese kann nach Weiterverstärkung gemessen und registriert werden (Gast (18)).

Gast gibt noch eine weitere Art der Registrierung von Winkeländerungen an. Die erwähnten Dreh- und Festspulen werden zur Regelung des Rückkopplungsgrades eines HF-Generators verwendet. Hierbei wird durch Drehen der einen Spule die Amplitude der erregten Schwingung geändert. Diese wird nach der Weiterverstärkung zur Messung der Kraftänderung benutzt. Zur Linearisierung der Kennlinie dieser Anordnung muß eine zusätzliche elektrische Rückstellung des mechanischen Anzeigesystems durch den Anzeigestrom eingebaut werden (23).

1. Elektrischer Teil der Torsionswaagen

Permeations- und Quellungsmessungen erstrecken sich meist über sehr lange Zeiträume. Bis zur Erreichung der Gleichgewichte bzw. stationären Zustände kann es Tage dauern.

Das Anzeigegerät muß also notwendig neben hoher Empfindlichkeit vor allem entsprechende Konstanz (Nullpunktslage und Empfindlichkeit) zeigen. Es wurde daher die zu zweit genannte induktive Methode gewählt, die sich so ausbilden läßt, daß alle eingehenden Parameter laufend kontrollierbar sind und so eine ausreichend hohe Konstanz über Wochen gewährleistet ist.

Die Festspule wird an eine in einem NF-Generator erzeugte Wechselspannung angeschlossen. Die im magnetischen Wechselfeld dieser Spule induzierte

*) Vgl. Meßmethodik Langmuir-Waage, Dipl.-Arbeit K. Huff (21). — Dieses angenehm einfache optische Verfahren stößt hier jedoch auf die Schwierigkeit, daß sich der Spiegel im Inneren der Glasapparatur befindet und der Lichtzeiger über ein optisch planes Fenster nach außen geleitet werden muß.

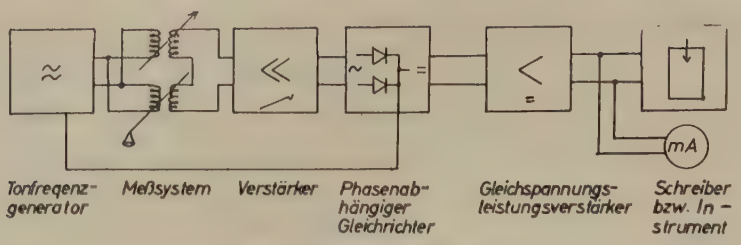


Abb. 4. Blockschaltbild

Spannung wird in einem mehrstufigen, stark gegengekoppelten RC-Verstärker regelbar verstärkt. Nach phasenabhängiger Gleichrichtung wird diese Spannung in einem linearen Gegentakt-Gleichstromverstärker so verstärkt, daß ein AEG-Tintenschreiber (30 mA Vollausschlag, 2 Ohm Innenwiderstand) ausgesteuert werden kann.

Ein praktischer Unterschied dieser Anlage zu den von Gast und von Blum angegebenen Schaltungen besteht also darin, daß hier die Einzelglieder der Anlage getrennt geeicht und überprüft werden können. Da noch weitere wesentliche Unterschiede zu den zitierten Anordnungen sowie Ergänzungen bestehen, erscheint uns die folgende etwas detailliertere Beschreibung gerechtfertigt.

Tonfrequenz-Sinus-Generator. Zur Erzeugung der Wechselspannung wurde ein RC-Generator mit sehr kleinem Innenwiderstand in der bekannten Schaltung als „Phasenschieber-Generator mit automatischer Regelung zur Amplitudenstabilisierung" aufgebaut. Bei der Wahl der Frequenz der Wechselspannung erschien bei Berücksichtigung verschiedener Punkte, wie Frequenzabhängigkeit beim Induktionsgesetz, einfache und sichere Weiterverstärkung in RC-Schaltung, Verminderung von Störungen durch Kapazitätsänderung der Zuleitungen zu den Meßsystemen, Streufelder, Vermeidung von Netzbrumm, eine Frequenz von einigen kHz gut geeignet.

Die Schaltung des Generators ist in Abb. 6 aufgenommen. Zur Schwingungserzeugung wird dem Steuergitter der Pentode EAF 42 die um 180° phasenverschobene Anodenwechselspannung wieder zugeführt. Für den benutzten RC-Phasenschieber gilt für die sich einstellende Frequenz, unter der Voraussetzung $R_a \ll R$ und $R_a \ll R_i$ der Röhre, $\omega = \frac{1}{\sqrt{5}\,RC}$. In der Röhre EL 41 wird diese Schwingung leistungsverstärkt. Um ein Schwanken der Amplitude der Schwingung zu verhindern, wird die Ausgangsspannung des Verstärkers nach Diodengleichrichtung dem Gitter der schwingungserzeugenden Röhre als Regelspannung zugeführt.

Die Leistungsanpassung des RC-Sinusgenerators an die Feldspulen erfolgt über einen Ausgangstransformator. Die Ausgangsseite des Transformators wurde zur Kompensation von elektrischen Streufeldern symmetrisch geerdet. Zur dauernden Überprüfung der Generatorspannung dient ein eingebautes Instrument.

Die Anoden-Wechselspannung der Endröhre EL 41 wird außerdem als Vergleichsspannung für den phasenempfindlichen Gleichrichter benutzt. Ferner kann die Ausgangsspannung über einen Spannungsteiler zur Eichung an den Eingang des Verstärkers gelegt werden.

Torsionswaagen

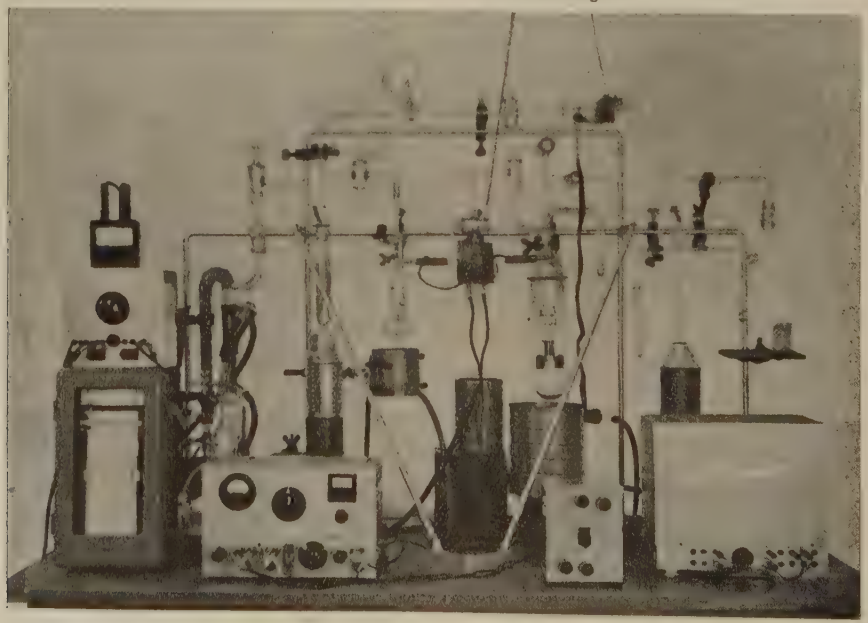


Abb. 5. Aufbau der Anlage

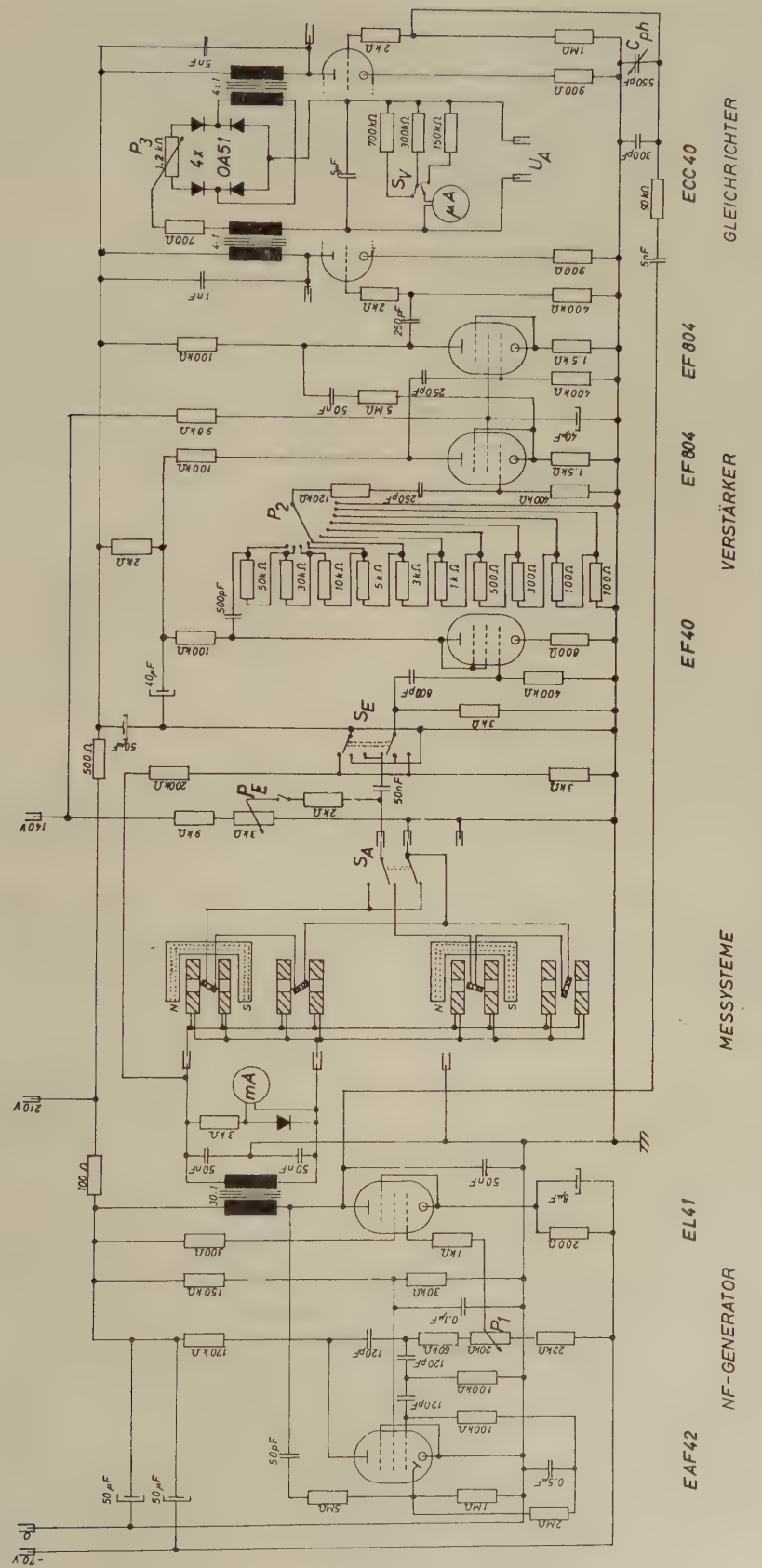


Abb. 6. Schaltung des elektrischen Anzeigegerätes

Daten des NF-Generators: Frequenz 5,5 kHz; Ausgangsspannung 3,0 Volt.

Verstärker. Die in der Drehspule induzierte Wechselspannung wird zunächst in einer als Triode geschalteten EF 40 vorverstärkt. Diese Spannung wird dann über einen zehnstufigen Spannungsteiler den weiteren Verstärkerstufen (2 × EF 804) zugeführt. Um eine möglichst geringe Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von den Röhrendaten und den Speisespannungen zu erhalten, werden alle Röhren ohne Kathodenkondensatoren betrieben. Hierdurch erreicht man eine starke Gegenkopplung, die durch Rückführung eines Teiles der Anodenwechselspannung der zweiten EF 804 zur Kathode der ersten EF 804 noch vergrößert wird.

Gleichrichter. Bei normaler Gleichrichtung des Anodenstromes der letzten Röhre des Verstärkers erhält man bei Durchtritt der Drehspule durch die elektrische Nullage eine Umkehr des Anzeigegleichstromes. Da man, um auch kleine Änderungen anzeigen zu können, stets in der Nähe des elektrischen Nullpunktes bleiben muß, um ohne Übersteuerung noch genügend verstärken zu können, kann man hier durch eine phasenabhängige Gleichrichtung den Meßbereich erweitern und gleichzeitig die Gleichrichterkennlinie linearisieren.

Hierzu werden in dem einen System der ECC 40 die vom Verstärker kommende Meßspannung und im anderen die von der Endröhre des NF-Generators abgenommene Wechselspannung weiter verstärkt. Über Transformatoren werden diese beiden Wechselspannungen einem aus vier Germaniumdioden OA 51 bestehenden Gleichrichterglied zugeführt. Die vier Dioden sind als Ringmodulator so geschaltet, daß am Ausgang (eingebautes μA-Meter) eine Gleichspannung angezeigt wird, die dem Betrag der aus dem Verstärker kommenden Wechselspannung und dem Cosinus des Phasenwinkels zwischen Meß- und Vergleichsspannung proportional ist (24). Bei Durchgang der Drehspule durch den elektrischen Nullpunkt (Änderung der Phasenlage um 180°) dreht sich dann die Stromrichtung im Anzeigeinstrument.

Die größtmögliche Anzeigespannung erhält man, wenn die dem Ringmodulator zugeführten Meß- und Vergleichsspannungen eine Phasendifferenz von 0° oder 180° besitzen. Diese Phasenlage wird durch entsprechenden Abgleich der Ankopplungs-RC-Glieder, die einzeln die Phasenlage drehen, erreicht.

Für die Verstärker und Gleichrichterstufe gilt:

$$U_A = V\mathfrak{U}_{ind} + C = V \cos \delta\, |\mathfrak{U}_{ind}| + C. \quad [12]$$

Dabei ist:

U_A = Ausgangsgleichspannung.
$\mathfrak{U}_{ind}$ = Induzierte Wechselspannung (Eingangsspannung).
V = $V_V \cdot V_{Gl}$.
V_V = Verstärkungsfaktor des Verstärkers.
V_{Gl} = Verstärkungsfaktor der Gleichrichterstufe.
δ = Phasenwinkel zwischen Meß- und Vergleichsspannung.
C = Konstante (Nullpunktverschiebung).

Der zur Verstärkungsregelung eingebaute Spannungsteiler dreht bei verschiedenen Verstärkerstufen die Phasenlage verschieden. Daher erhält man bei Vergleich der Verstärkungsfaktoren der einzelnen Stufen nicht exakt die aus dem Widerstandsverhältnis des Potentiometers zu erwartenden Werte. Eine experimentelle Bestimmung des Verstärkungsgrades ergibt sich bei Vergleich der Ausgangsspannungen in den verschiedenen Stufen für verschiedene Eingangswechselspannungen.

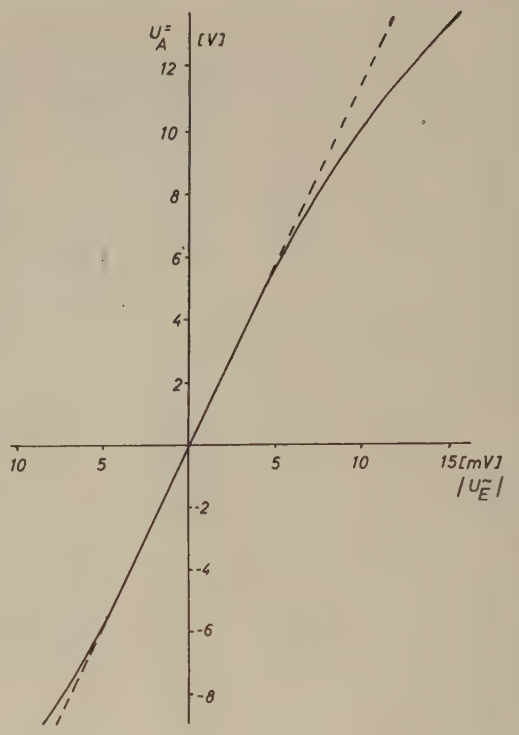


Abb. 7. Kennlinie des Verstärkers und Gleichrichters (Verstärkerstufe 6)

Eine auftretende Verschiebung des Nullpunktes beruht auf Kapazitäten zwischen den Festwiderständen des Potentiometers. Wegen ihrer Konstanz und Reproduzierbarkeit haben sie keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit.

Zur Erzielung einer gleichen Anzeigeempfindlichkeit für die hier auftretenden verschieden großen Spannungen wurde die Ausgangsgleichspannung mit einem hochohmigen Multiflexgalvanometer mit verschiedenen Vorwiderständen gemessen. Die Eingangsspannungen des Verstärkers konnten nicht direkt gemessen werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Spannungen wurden aus der Kennlinie zur Überprüfung der Linearität des Verstärkers entnommen (die Phasendifferenz im Gleichrichter war bei dieser Messung etwa gleich). Aus den Ergebnissen wurden durch Kombination verschiedener Werte die Verstärkungsfaktoren auf ± 0,5% berechnet.

Tabelle 1

Verstärkerstufe	Empfindlichkeit U_A/U_{ind} in Volt/Volt
10	18,8
9	10,2
8	4,61
7	2,32
6	1,18
5	0,460
4	0,222
3	0,1070
2	0,0423
1	0,0210

Die Kennlinie des Verstärkers und Gleichrichters, die in Verstärkerstufe 6 aufgenommen wurde (Aussteuerung des Verstärkers durch RC-Generator über Spannungsteiler) zeigt eine lineare Anzeige bis zu einer Ausgangsspannung von $\pm$ 6 V (Abb. 7).

Nullpunkts- und Anzeigekonstanz bei gleichbleibender Eingangsspannung wird später bei Konstanzmessungen der Gesamtanlage einschließlich des AEG-Schreibers diskutiert.

Schaltung der Meßsysteme. Die in der Drehspule des Meßsystems induzierte Spannung muß so klein gehalten werden, daß man die gewünschte Empfindlichkeit (Ausgangsspannungsänderung / Kraftänderung) durch Regelung des Verstärkers einstellen kann, ohne dabei die Anlage zu übersteuern; d. h. der Winkel zwischen der Richtung des homogenen Magnetfeldes der Festspule und der Ebene der Drehspule darf nicht zu groß werden. Dies könnte man an sich durch richtiges Einstellen des mechanischen Rückstellmomentes der Waage erreichen. Da das Meßsystem aber nach Änderung des mechanischen Momentes erhebliche Zeit für das Einschwingen in die neue Ruhelage benötigt, wird hierbei der Meßvorgang gestört. Außerdem ist die Bedienung subtil.

Leichter kann man die dem Verstärker zugeführte Spannung durch Überlagerung einer zweiten gleich- oder gegenphasigen Wechselspannung regeln.

Dies erfolgt durch Hintereinanderschalten der Drehspule der Waage und der Drehspule eines zweiten Spulensystems (Kompensationssystem), bei dem die Induktionsspule mit einem Schneckentrieb genau eingestellt werden kann.

Die induzierte Spannung U_{ind} beträgt dann:

$$U_{ind} = -\, n_w \cdot H_w \cdot \cos\, \omega t \cdot F_w \cdot \sin \varphi_w - n_k \cdot H_k \cdot \cos \omega t \cdot F_k \cdot \sin \varphi_k. \qquad [13]$$

U_{ind} = Eingangsspannung des Verstärkers.
$H \cdot \cos \omega t$ = magnetische Wechselfeldstärke.
F = Fläche der Induktionsspulen.
n = Windungszahl der Induktionsspulen.
φ = Drehwinkel der Ebene der Induktionsspulen zur Feldrichtung.
Index w = Waagesystem.
Index k = Kompensationssystem.

In der Meßanordnung sind jedoch zwei Torsionswaagen eingebaut (Permeation und Quellung). Es bleiben die Feldspulen beider Waagen und beider Kompensationssysteme, um Belastungsänderungen zu vermeiden, stets an dem NF-Generator angeschlossen. Mit dem Schalter S_A können die Drehspulen eines jeden Anzeigesystems wechselweise mit dem Verstärker verbunden werden, nur werden in dem jeweils nicht angeschlossenen System die Drehspulen kurzgeschlossen.

Die Festspulen bestehen je aus etwa 2000 Windungen. Die Widerstände der Spulen betragen:

Quellungswaage:	10 mH, 24 Ohm
Permeationswaage:	6,8 mH, 20 Ohm
Spulen der Kompensationssysteme:	6,8 mH, 15 Ohm

Die Drehspulen bestehen aus etwa 200 Windungen. Die Fläche F der Spulen beträgt etwa 1 cm².

Der Eingang des Verstärkers kann durch den Schalter S_E mit
den Induktionsspulen,
Erde (Kurzschluß) und
einer Eichspannung (vom Ausgang des NF-Generators)
verbunden werden. Zur Vermeidung von Streuspannungen werden auch hier die nicht benutzten Spannungsquellen kurzgeschlossen.

Zur Überprüfung der Empfindlichkeit der Torsionswaagen kann an die Drehspulen eine Gleichspannung angelegt werden.

Die Gleichspannung wird durch Kondensatoren vom Verstärker abgehalten. Der in der Drehspule fließende Gleichstrom bewirkt in einem hierzu durch Permanentmagnete erzeugten Gleichmagnetfeld ein zusätzliches Drehmoment auf das Meßsystem, das eine Winkeländerung, die durch die Anlage angezeigt wird, hervorruft. Die Gleichspannung wird zur Vermeidung von Schwingungen des Systems langsam an einem Potentiometer (P_E) hochgedreht.

Anoden- und andere Spannungen, sowie die Heizspannuugen der Röhren zur Speisung des elektrischen Anzeigegerätes werden einem vorhandenen glimmstabilisierten Netzgerät normaler Bauart entnommen. Die Netzspannung zur Speisung dieses Gerätes wird in einem magnetischen Spannungsstabilisator (Fabrikat Klein AK 15) vorstabilisiert.

Gleichspannungs - Leistungsverstärker. Zur Registrierung stand ein AEG-Tintenschreiber zur Verfügung. Zur Vollaussteuerung des Meßsystems dieses Schreibers werden jedoch 30 mA bei einem Innenwiderstand von 2 Ohm benötigt. Um dieses Gerät zur Registrierung der Ausgangsspannung des oben beschriebenen Gerätes verwenden zu können, mußte ein linear arbeitender Gleichspannungs-Leistungsverstärker erstellt werden (Abb. 8).

Für das Gerät gilt:

$$I_{registr} = S \cdot U_A \qquad [14]$$

$I_{registr}$ = Anzeigestrom.
U_A = Eingangsspannung. = Ausgangsspannung des Anzeigegerätes.
S = Verstärkungsfaktor (2,5 mA/V).

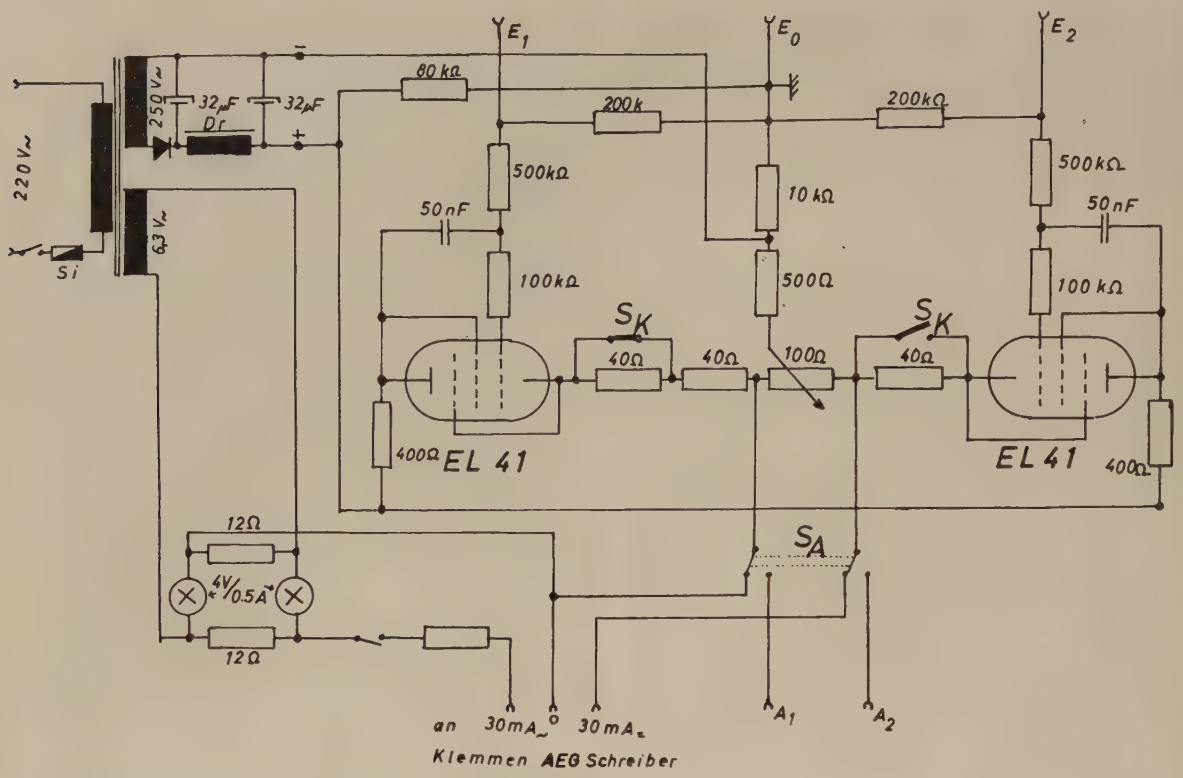


Abb. 8. Schaltung des Leistungsverstärkers

Dieser Verstärker mit eigenem Netzteil wird mit passenden Steckerstiften auf die entsprechenden Buchsen des Schreibers aufgesteckt.

Das System des Schreibers hat einen seitlichen Nullpunkt. Um diesen in die Mitte der Skala zu verschieben, wird ein stabilisierter Dauerwechselstrom (der im Gleichrichter des Schreibers gleichgerichtet wird) von 15 mA durch das System geschickt. Die hierzu nötige Spannung wird der Heizwicklung des Transformators entnommen. Sie wird in einer Brückenschaltung, bestehend aus zwei Glühlampen (4 V/0,5 A) und zwei Ohmschen Widerständen, konstant gehalten. Dabei wird die Abhängigkeit des Widerstandes der Glühlampen von der anliegenden Spannung ausgenutzt. Die vier Schaltelemente der Brücke sind so geschaltet, daß der Brückenstrom bei einer Änderung der Speisespannung um 15% sich nur um 0,5% ändert (25).

Die Schaltung des Leistungsverstärkers (Abb. 8) zeigt zwei Leistungspentoden EL 41 in Gegentaktschaltung, die als Kathodenverstärker arbeiten. Durch einen großen, beiden Röhren gemeinsamen Kathodenwiderstand wird der Verstärker wegen der Gegenkopplung linearisiert und symmetrisiert, so daß der Ausgangsstrom (± 15 mA) der Eingangsspannung (± 6 V) proportional ist. Durch Umschalten der Einzelkathodenwiderstände kann der Nullpunkt verlagert werden (30 mA Ausgangsstrom bei 12 V Eingangsspannung, Schalter S_K). Um kurzzeitige Spannungsänderungen, die aus dem einfachen Netzteil des Verstärkers oder von der Eingangsspannung kommen, auszugleichen, wurden Kondensatoren (50 nF) zwischen Steuergitter und Anoden der Röhren geschaltet. Bei dieser Anordnung werden die Zeitkonstanten der wirkenden RC-Glieder in den Röhren vervielfacht.

Die Ausgangsspannung kann entweder an den Buchsen auf der Bodenplatte oder an der Frontseite abgenommen werden (Schalter S_A). Da der Schreiber nur eine Anzeigegenauigkeit von ± 2% besitzt, die aber bei guter Pflege der Schreibvorrichtung nach Angabe der Hersteller und eigenen Erfahrungen besser ist, wurde zu Kontrollmessungen an den zweiten Ausgang ein genaueres Instrument angeschlossen (mA-Meter mit Umpolschalter).

Die Kennlinie zeigt eine vollkommene Linearität des Verstärkers im erforderlichen Bereich.

In Abb. 9 werden Ausschnitte aus Registrierstreifen von Konstanzmessungen der Gesamtanlage gezeigt. Während der Gesamtregistrierzeit von 80 Stunden zeigte die elektrische Anlage (Abb. 9a) keine Inkonstanzen; während der gleichen Zeit wurden bei angeschlossener Torsionswaage (Quellung) (Abb. 9b) nur Schwankungen des mechanischen Systems durch Temperaturänderungen und vor allem durch Erschütterungen beobachtet*). Die Nullpunktswanderung des Gesamtsystems betrug während der 80 Stunden bei größter Empfindlichkeit nur 8 Skt. $= 10^{-5}$ p(r):

*) Die Erschütterungsempfindlichkeit des mechanischen Systems ist naturgemäß groß. Die dargestellte Kurve wurde aufgenommen, während im benachbarten Flügel des Chemischen Institutes Bauarbeiten liefen.

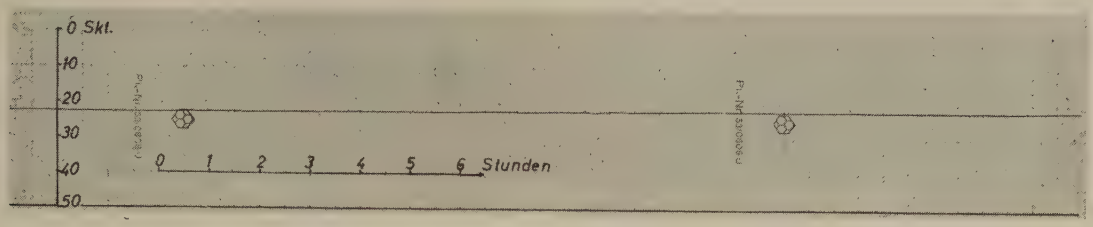


Abb. 9a

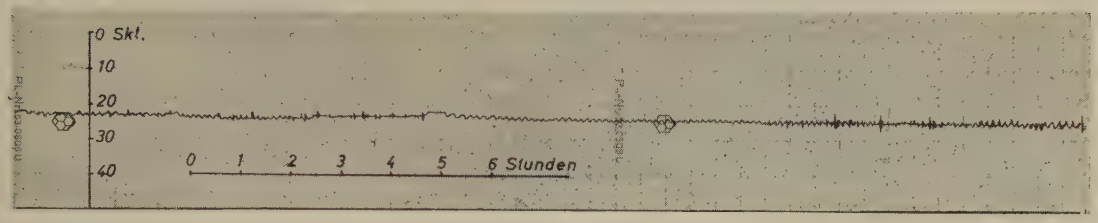


Abb. 9a — 9b. Konstanzmessungen

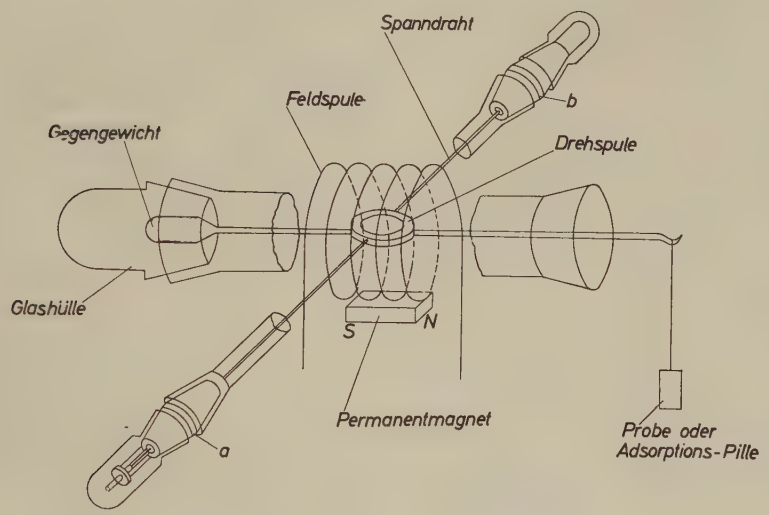


Abb. 10. Prinzipbild des Torsionssystems

2. Mechanischer Aufbau der Torsionswaagen

Abb. 10 zeigt die Torsionssysteme im Prinzip. Die Meßprobe (Trockenmittel oder Kunststoff) wird an einem Glaswaagebalken, der durch Torsionsdrähte gehalten wird, angehängt. In der Ruhelage werden die am Drehpunkt des Waagebalkens (Angriffspunkt der Spanndrähte) angreifenden Drehmomente durch von Gegengewichten erzeugte Momente und durch die Torsionsmomente der Spanndrähte ausgeglichen. Die während der Messung auftretenden Zusatzdrehmomente ergeben dann bei konstantem Richtmoment der Anordnung diejenige Drehung des Waagebalkens, die elektrisch registriert wird.

Die Grundeinheit der Waage bildet ein „Schliffkreuz". Hierin befindet sich zunächst der aus dünnwandigem Glasrohr (1 mm ⌀) hergestellte Waagebalken, der im Drehpunkt die Induktionsspule trägt. Am Spulenkörper dieser Spule werden auch die Spanndrähte, die gleichzeitig als Zuleitung zur Drehspule dienen, befestigt. Diese Drähte führen zu Gewindeachsen, die so in Messingschliffen (Abb. 11a) angebracht sind, daß die Spannung der Drähte leicht eingestellt werden kann. Gegen Verdrehen sind diese Achsen arretiert. Durch Drehen der Messingschliffe kann man die Torsionswinkel der Spanndrähte verändern. Die Leitungen führen von den Schliffen zum elektrischen Anzeigegerät. Die Schliffe der Waage werden durch Verschlußkappen abgedichtet; mit einem Schliffpaar werden die Waagen mit der übrigen Anordnung verbunden. Außen sind am Glaskreuz die Feldspule und ein Permanentmagnet zur Justierung und Überprüfung der Empfindlichkeit angebracht.

Schwierigkeiten bereitete die Auswahl und die Befestigung der Torsionsdrähte. Nach vielerlei Ver-

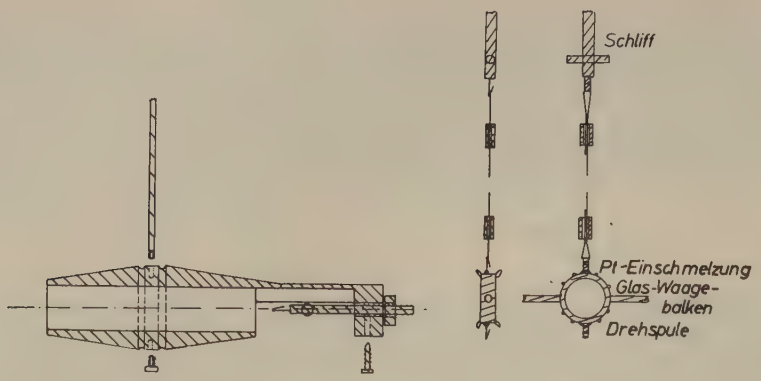


Abb. 11a Abb. 11b

Abb. 11a. Schliff zum Spannen und Tordieren der Torsionsdrähte
Abb. 11b. Befestigung der Torsionsdrähte

suchen, Spannbänder und -drähte auf verschiedene Arten an Waagebalken und Torsionsschliff anzubringen, wurde schließlich die in Abb. 11b ersichtliche Methode gewählt. Am Drehspulkörper wurden etwa 0,5 mm breite Platinbänder, die zu einem Haken gebogen waren, eingeschmolzen. Entsprechende Haken aus Messingblech wurden an den Befestigungsstücken in den Torsionsschliffen angebracht. Die Spanndrähte aus 0,1 mm dickem Stahldraht (Torsionsmodul $G = 8000$ kp/mm²) wurden an beiden Seiten mit Schlingen versehen, die in die Haken eingehängt werden können. Zur Befestigung der Schlingen dienen 5 mm lange Schellen aus dünnen V2A Stahlkapillaren. Diese wurden aus Injektionskanülen (Innendurchmesser 0,2 mm, Außendurchmesser 0,5 mm) erstellt. Stahldraht und Ende der Schlinge konnten in diesen Kapillaren durch vorsichtiges Hämmern fest eingeklemmt werden.

Diese Art der Befestigung hat den Vorzug, daß man den Draht beim Befestigen nicht erwärmt und dabei seine mechanischen Eigenschaften verändert. Weich-, Hartlöten und Punktschweißen hat sich daher nicht bewährt.

Weiter fällt die Möglichkeit des Fließens der Lötstelle, die auch noch nach längerer Zeit (d. h. nach der Auskristallisation des Zn) bei geringer Überbelastung durch starke Wanderung des Nullpunktes beobachtet wurde, fort (Abb. 12).

Bei der gewählten Anordnung kann man bei eventuellen Beschädigungen die Waagen leicht zerlegen und wieder zusammenbauen.

Die Befestigung der Meßproben ist bei beiden Waagen, entsprechend ihrer Verwendung, verschieden.

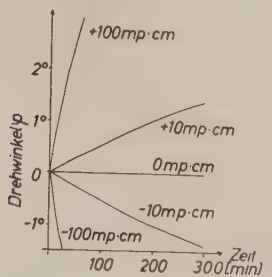


Abb. 12. Kriechvorgänge im Lötzinn (Änderung des Drehwinkels bei konstantem Drehmoment)

Zur Aufnahme des Trockenmittels (P_2O_5) wurde zunächst ein Platinschälchen auf den Glaswaagebalken aufgeschoben. Zur Entfernung der entstandenen Phosphorsäure und zur Erneuerung des Adsorptionsmittels mußte diese Schale stets abgenommen werden. Da hierbei der Waagebalken leicht beschädigt wurde und auch der Abstand zum Drehpuukt nicht konstant blieb, wurde später an den Glaswaagebalken eine dünne Glasschale angeblasen. Das P_2O_5 wird nun in einem sehr dünnwandigen Glasgefäß in diese Schale gelegt.

Bei der Torsionswaage für Quellungsmessungen wird die Probe mit einem dünnen ($\varnothing = 0{,}02$ mm) Kupferdraht an einem Haken des Waagebalkens aufgehängt. Der Abstand der Meßprobe vom Waagebalken beträgt etwa 15 cm; daher kann die Meßprobe ohne Veränderung der Temperatur der Waage unabhängig temperiert werden.

Die Aufhängung mit Hilfe des elastischen Kupferdrahtes mußte gewählt werden, um Energieverlust durch eventuelle Reibung im Lager Waagebalken-Probenaufhängung zu vermeiden. Bei ersten Versuchen wurde dies übersehen. Die Waage wurde dann unreproduzierbar gedämpft und erreichte die Gleichgewichtslage nur langsam. Eine Schneidenaufhängung (Rasierklinge) bewährte sich nicht.

Beide Waagen sind sehr temperaturempfindlich. Der Arbeitsraum wurde daher temperiert. Nach Einstellung einer Gleichgewichts-Temperaturverteilung beträgt die Temperaturkonstanz an fixen Punkten im Raum $\pm 0{,}2°$ C. Die Temperatur schwankt an verschiedenen Punkten der Anlage zwischen 24,5° und 25,5° C. Bei größter Empfindlichkeit der Anlage werden die kleinen Temperaturänderungen angezeigt (Abb. 9b).

3. Empfindlichkeit

Mechanisches System: Am Waagesystem wirken in bekannter Weise die Drehmomente M_1:

$M_1 = K L \cos\varphi$ durch Gewichtsänderung der Meßprobe.

$M_2 = -\varkappa \cdot \lambda \sin\varphi$ durch Verlagerung des Schwerpunktes des Systems.

$M_3 = -2R \cdot \varphi$ mit $R = \frac{\pi}{2} G \frac{r^4}{l}$ durch Torsion der Spanndrähte.

„Elektrische" Rückstellmomente sind zu vernachlässigen. Dabei ist:

φ = Drehwinkel aus Ruhelage.
K = Belastung der Waage.
L = Abstand: Drehpunkt — Kraftangriffspunkt.
$\varkappa$ = Gewicht des Waagebalkens.
λ = Abstand: Drehpunkt — Schwerpunkt.
R = Richtmoment der Spanndrähte.
G = Torsionsmodul der Spanndrähte.
r = Radius der Spanndrähte.
l = Länge der Spanndrähte.

Hieraus folgt im Gleichgewicht:

$$K \cdot L \cdot \cos\varphi = \varkappa \cdot \lambda \cdot \sin\varphi + R\varphi, \qquad [15]$$

und für kleine Winkel (die möglichen Winkel betragen $\pm 6°$; hier können bei den gegebenen Fehlergrenzen die Winkelfunktionen durch den Bogen ersetzt werden):

$$K \cdot L = (\varkappa \cdot \lambda + R) \cdot \varphi,$$

$$\varphi = \frac{K \cdot L}{R^+} \text{ mit } R^+ = \varkappa \cdot \lambda + R. \qquad [16]$$

Das Richtmoment der Waagen hängt also vom Direktionsmoment der Spanndrähte, dem Gewicht des Waagesystems und vom Abstand des Schwerpunktes vom Drehpunkt ab.

Um das Richtmoment und damit die Empfindlichkeit der Anordnung nicht zu verändern, werden die Waagen stets gleich belastet. An die Quellungswaage wird bei allen Messungen eine Probe von 0,500 g angehängt. Werden kleinere Meßproben benutzt, so wird durch Zusatzgewichte die gleiche Gesamtbelastung hergestellt.

Gesamtanzeigesystem. Die Anzeigeempfindlichkeit wird durch die folgenden Beziehungen bestimmt:

1. Mechanisches System:

$$K \cdot L = R^+ \cdot \varphi \qquad [16]$$

2. Elektrische Übertragung (Induktionsgesetz):

$$U_{ind} = -n_w \cdot H_w \cdot \cos\omega t \cdot F_w \cdot \sin\varphi_w + U_{ind} \cdot k \qquad [13]$$

3. Verstärkung und Gleichrichtung:

$$U_A = V \cos\delta \, | \, \mathfrak{U}_{ind} | + C. \qquad [12]$$

4. Leistungsverstärkung:

$$I_{registr} = S \cdot U_A. \qquad [14]$$

Aus allen diesen Gleichungen zusammen folgt für kleine Belastungsänderungen der Waage:

$$\Delta I_{registr} = \varepsilon \Delta K, \qquad [17]$$

also Proportionalität von Registrierstrom und Gewichtsänderung. Die Anzeigeempfindlichkeit ε des gesamten Anzeigesystems entspricht dem Produkt der Einzelempfindlichkeiten.

Eichung und Anzeigegenauigkeit der Torsionswaagen. Die Eichung der Waagen erfolgt durch Auflegen kleiner Gewichte, die aus Stahldraht hergestellt und mit einer Mikrowaage auf 0,5 μg genau gewogen wurden. (Auf- und Abnehmen in der Apparatur mit einem starken Permanentmagneten.)

Hierbei ergab sich z. B. bei Auflegen eines Gewichtes von 291 μg bei der Permeationswaage im Verstärkerbereich 7 eine Empfindlichkeit von $10{,}6 \cdot 10^{-6}$ p/Sktl und für die Quellungswaage im Verstärkerbereich 8 eine Empfindlichkeit von $13{,}2 \cdot 10^{-6}$ p/Sktl.

Die angegebenen Werte wurden aus 10 Einzelversuchen (Auf- und Abnehmen), also 20 Einzelmessungen, die zum Teil in verschiedenen Gleichgewichtslagen durchgeführt wurden, berechnet. Die Werte schwanken um $\pm 3\%$.

Aus diesen Werten und aus Tabelle 1 folgt hieraus für die Empfindlichkeit in den anderen Verstärkerstufen:

Tabelle 2

Verstärkerstufe	Permeationswaage $1/\varepsilon$ [p/Sktl]	Quellungswaage $1/\varepsilon$ [p/Sktl]
10	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
9	2,4	6,0
8	5,3	13,2
7	10,6	26,4
6	20,7	51,4
5	53	$0{,}132 \cdot 10^{-3}$
4	$0{,}110 \cdot 10^{-3}$	0,272
3	0,230	0,57
2	0,58	1,43
1	1,16	2,9

Die Anzeigegenauigkeit ist durch Unregelmäßigkeiten im mechanischen System und durch Anzeigefehler des Schreibers bestimmt, während Fehler der elektrischen Übertragung gegen diese zu vernachlässigen sind.

Die bei der Eichung aufgetretene Fehlerbreite von $\pm 3\%$ liegt innerhalb der für den Schreiber angegebenen Grenzen. Hier wird (abhängig von der Güte der Schreibvorrichtung) eine Genauigkeit von 2% angegeben, d. h. die Anzeige ist bei 50 Skt. Vollausschlag nur auf ± 1 Sktl. genau. Bei den Eichungen wurden zwei Ablesungen herangezogen, dies ergibt einen max. Fehler von ± 2 Sktl. Bei der Änderung von 25 Skt. würde dies ein Fehler von 8% bedeuten. Tatsächlich wurde aber eine kleinere Fehlerbreite gefunden.

Bei allen Messungen kann man also mit einer mittleren Fehlerbreite von $\pm 3\%$ rechnen (Eichung einbezogen).

V. *Ausführung der Messungen*

A. Dampfdruckeinstellung über Wasser-Schwefelsäure-Gemischen

Normalerweise stellt man Wasserdampf von bestimmtem Druck über Wasser entsprechender Temperatur her (Dampfdruckkurve in Abb. 13). Bei den geplanten Messungen muß der Wasserdampfdruck von etwa 2 torr bis zum Sättigungsdruck p_s des Wassers bei der Folientemperatur T_F variiert werden. Versucht man, diese Drucke durch Temperieren von destilliertem Wasser einzustellen, so ergeben sich Schwierigkeiten. So ist es weniger einfach, Temperaturen unter der des Kühlwassers aus der Wasserleitung einzuregeln; Drucke unter 10—15 torr können also schlecht eingestellt werden. In der Nähe des Sättigungsdruckes ist es nicht einfach, den Dampfdruck so genau einzustellen, wie es die hier meist großen Änderungen bei Permeation und Quellung verlangen.

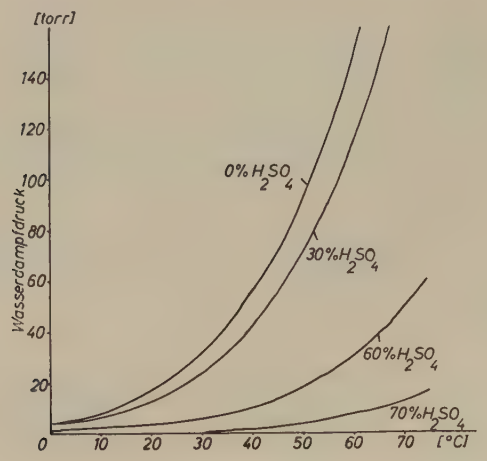


Abb. 13a. Wasserdampfdruck über H_2O/H_2SO_4
% = Gewichtsprozent in flüssiger Phase

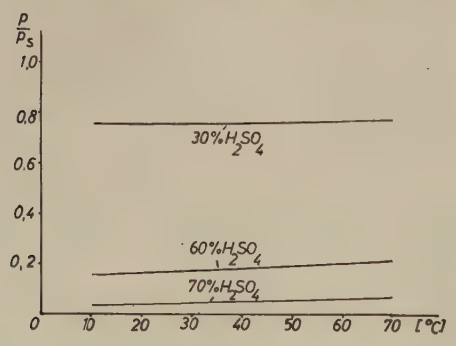


Abb. 13b. Relativer Wasserdampfdruck p/p_s über H_2O/H_2SO_4

Die Dampfphase über Schwefelsäure verschiedener Konzentration besteht praktisch nur aus Wasserdampf. Bei steigendem Schwefelsäuregehalt nimmt der Dampfdruck, der vom Assoziationsgrad der Wassermoleküle abhängt, bei konstanter Temperatur ab (Abb 13a). Auch wird dp/dT bei steigenden Konzentrationen kleiner. Es ist daher leicht, bei Benutzung derartiger Gemische zur Dampfdruckerzeugung den gewünschten Druck bei richtig gewählter Konzentration mit Gemischtemperaturen zwischen 20° und 70° C einzustellen.

Sollen Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei etwa gleichbleibendem relativem Dampfdruck p/p_s durchgeführt werden, so kann man diese Drucke über Schwefelsäure bestimmter Konzentration einfach einstellen. Man temperiert dann die Meßproben und die Schwefelsäure mit dem gleichen Thermostaten. Bei dieser Einstellart ändert sich p/p_s bei Temperaturänderungen von 10° bis 70° C nur um wenige Prozente (Abb. 13b; z. B. $c = 30\%$ H_2SO_4 $\Delta p/p_s = 0{,}02$; $c = 60\%$ H_2SO_4 $\Delta p/p_s = 0{,}05$; $c = 70\%$ H_2SO_4 $\Delta p/p_s = 0{,}03$). (Die H_2O-Dampfdrucke über H_2SO_4/H_2O-Gemischen sind als Funktion der Konzentration und der Dichte z. B. in (26) aufgeführt).

Druckänderungen durch Konzentrationsänderungen, die durch das bei der Permeation und Quellung weggeführte Wasser entstehen, können bei den Messungen dann vernachlässigt werden, wenn die Masse des im Gemisch enthaltenen Wassers groß gegen den Verlust bleibt. Dies war bei den Messungen, wenn sie nicht über zu lange Zeiten im Vergleich zum Permeationsstrom geführt wurden, der Fall.

B. Wasser im „trockenen Teil" der Anlage

Trockenmittel. Bei den Messungen des Permeationsstromes mit der Torsionswaage muß ein geeignetes Adsorptionsmittel gefunden werden. Für Wasser kennt man folgende Trockenmittel (Angaben in Tabellenwerken z. B. (26)).

Tabelle 3

Nach Gleichgewichtseinstellung	H_2O-Druck (torr)
P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$
$Mg(ClO_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$
Al_2O_3	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2SO_4 (konz.)	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2O-Dampfdruck bei Temperatur der flüssigen Luft	10^{-12}

Nach Vorversuchen mit Magnesiumperchlorat benutzten wir als Trockenmittel Phosphorpentoxyd (schnellere Gleichgewichtseinstellung). P_2O_5 reagiert mit Wasser zu Metaphosphorsäure und durch weitere Wasseraufnahme über Polyphosphorsäuren zu Orthophosphorsäure:

$$P_2O_5 \xrightarrow{+H_2O} 2\,HPO_3 \xrightarrow{+2\,H_2O} 2\,H_3PO_4.$$

Wasserfilme auf Oberflächen. Ein zweiter nicht erwünschter Trockeneffekt erfolgt an den Glaswänden.

An der Oberfläche wird bis zu einer Gleichgewichtseinstellung (abhängig vom Partialdruck) Wasser adsorbiert. Das Wasser bildet einen Oberflächenfilm auf Glas. Die Spreitung zu einem Film ist allgemein möglich, wenn in der Beziehung

$$S = W_A - W_c$$

(W_A = Adsorptionsenergie, W_c = Kohäsionsenergie) der Spreitungsdruck $S > 0$ ist (27).

Die Adsorptionsarbeit Wasser-Oberfläche wird erniedrigt, wenn man die Oberfläche mit einem Silikonüberzug versieht. Betrachtet man das System Wasser-Silikon, so wird hier $S < 0$. Eine Spreitung ist dann für Wasser nicht mehr möglich.

Zur Bildung eines derartigen Silikonfilms auf den Glasoberflächen brachten wir in die nicht vollständig getrocknete Apparatur (noch H_2O auf den Oberflächen) SiR_3H-Moleküle (R = Alkylrest). Diese bildeten mit den am Glas adsorbierten H_2O-Molekülen Silikonmoleküle $R_3Si{-}O{-}SiR_3$*).

Vor dem Anbringen der Silikonschicht wurde bei Permeationsversuchen erst nach vier Stunden eine Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Nach Abschließen der Waage durch den Hahn H_w wurde noch während 3 h eine Gewichtszunahme des Trockenmittels gemessen. Durch den Silikonfilm wurde leider die Bildung von Wasserfilmen auf allen Oberflächen nicht vollständig verhindert. Bei den durchgeführten Messungen mußte jedoch nur noch 30 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet werden. Nach Schließen der Waage wurde auch etwa die gleiche Zeit noch Wasser vom P_2O_5 meßbar adsorbiert. Messungen des

Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Fritz, Institut für Siliciumchemie an der Universität Marburg/L., sei auch an dieser Stelle für seine Hilfe verbindlichst gedankt.

Diffusionskoeffizienten nach der Induktionszeitmethode konnten daher nicht durchgeführt werden, da die Adsorption an den Oberflächen unreproduzierbar erfolgt*).

Druckabfall zwischen Folie und Trockenmittel. Das Trockenmittel kann nicht direkt hinter der Folie gelagert werden. Es ist daher in der Leitung zwischen Folie und Trockenmittel ein Druckabfall zu erwarten. Um diesen möglichst klein zu halten, wurden die Rohr- und Hahnweiten nicht zu klein gewählt.

Man kann bei der Apparatur bei beiden Meßarten mit einer Länge l von 50 cm und einem Durchmesser $2r$ der Leitungen von 0,8 cm rechnen.

Der Fluß durch die Leitung hängt von den gegebenen Bedingungen innerhalb der Rohre ab (28). Man kann leicht folgende Fälle berechnen:

a) Ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle groß gegen den Durchmesser der Leitung, so erfolgt der Transport durch Diffusion in den Rohren (Knudsen-Strömung):

$$\dot{n} = \frac{\pi^2 (p_1 - p_2) r^3 \bar{c}}{4 l k T} \quad \text{mit } \bar{c} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \qquad [18]$$

$\dot{n}$ = Teilchenstrom; $\bar{c}$ = mittlere Geschwindigkeit; p = Druck; k = Boltzmann-Konstante; m = Molekülmasse.

b) Bei größerer Gasdichte wird sich bei einem Konzentrationsgefälle eine laminare Strömung einstellen:

$$\dot{n} = \frac{\pi (p_1^2 - p_2^2) r^4}{16 \eta l k T} = \frac{r^2 \bar{p}}{8 \eta k T} \cdot \frac{\pi r^2}{l} \cdot (p_1 - p_2) \qquad [19]$$

η = Gaszähigkeit.

c) Bei größerer Fremdgasdichte wird der Transport durch Diffusion der H_2O-Moleküle im Fremdgas erfolgen. Hier gilt für:

$$\left(\frac{N}{v}\right)_{Luft} = c_2 \gg \left(\frac{N}{v}\right)_{H_2O} = c_1 \qquad [20]$$

$$D = \frac{2\sqrt{RT}}{3 c_2 (\varrho_1 + \varrho_2)^2 \pi \sqrt{\pi M_1}\left(1 + \frac{C}{T}\right)}$$

c = Konzentration; M_1 = Molekulargewicht (H_2O); ϱ = Wirkungsquerschnitt (Radius); D = Diffusionskonstante.

Bei den vorliegenden Messungen interessierten besonders die Fälle a und c.

*) Bei den Messungen mit der Induktionszeitmethode wird üblicherweise die Permeation von nicht kondensierbaren Gasen untersucht. Hier entfällt diese Fehlerquelle weitgehend.

Für das System Wasser/Luft haben die Konstanten folgende Werte:
Wasser: Molekulargewicht M-18 g/Mol,
Zähigkeit-η $98 \cdot 10^{-6}$ Poise,
Wirkungsquerschnitt ϱ_2-$1{,}36 \cdot 10^{-8}$ cm (Radius)
Luft: Wirkungsquerschnitt ϱ_1-$1{,}58 \cdot 10^{-8}$ cm,
Sutherland-Konstante C-111° K.
Damit gilt für $T = 300°$ K, wenn man den Druck p in torr und den Strom $\dot{m}$ in Mol/sec angibt (bei c Einsetzen von D in das Ficksche Gesetz $\frac{\dot{m}}{F} = -D \cdot \frac{\Delta c_1}{l}$) für die 3 Fälle:

a) $\dot{m} = 0{,}998 \cdot 10^{-3} \frac{F}{l} (p_1 - p_2)$

b) $\dot{m} = 1{,}45 \cdot 10^{-2} \bar{p} \frac{F}{l} (p_1 - p_2)$

c) $\dot{m} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-4}}{\bar{p}} \frac{F}{l} (p_1 - p_2)$

Für einen Querschnitt $F = 0{,}5$ cm² und eine Länge $l = 50$ cm der Leitungen wird also der Druckabfall zwischen Meßprobe und Trockenmittel $\Delta p = p_1 - p_2$ gegeben durch:

a) $p_1 - p_2 = \dot{m} / 0{,}998 \cdot 10^{-5}$

b) $p_1 - p_2 = \dot{m} / 1{,}45 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{p}$

c) $p_1 - p_2 = \dot{m}\ \bar{p} / 6{,}23 \cdot 10^{-6}$

Für Drucke kleiner als 10^{-3} torr sind die Voraussetzungen des Falles a gegeben. Hier wird bei einem

Permeationsstrom $I = 10^{-n}$ Mol/sec
der Druckabfall $\Delta p = 10^{5-n}$ torr

Bei einem Fremdgasdruck (Luft) von 10^x torr ergibt sich ein Druckabfall von $\Delta p = 2 \cdot 10^{x-n+7}$ torr (Fall c). Der Fall b interessiert hier nicht.

n liegt in der Größenordnung von 8.

Kondensationsapparatur zur Bestimmung des Permeationsstromes.

Das Volumen V_k (Abb. 2) beträgt 1,1 cm³ ± 0,05 cm³. Hieraus folgt aus dem idealen Gasgesetz für die Permeationsmenge $I \Delta t$:

$$pV = nRT \qquad R = 0{,}623 \cdot 10^5 \ \frac{\text{cm}^3 \text{ torr}}{\text{Mol Grad}}$$

$$I \Delta t = n = \frac{p V_K}{R T} \qquad T = 298° \text{ K}$$

$$I \Delta t = \frac{1{,}1}{185{,}7} \ 10^{-5} p \ \text{[Mol]} \qquad (p \text{ in torr})$$

$$= 1{,}07 \cdot 10^{-6} p \ \text{[Gramm]}.$$

Der Permeationsstrom ergibt sich also zu:

$$I = 1{,}07 \frac{p}{\Delta t}.$$

Die am Manometer M_k angezeigten Drucke werden durch Wahl der Ausfrierzeit Δt stets zwischen 2—5 torr gehalten.

Für die Umrechnung von Druckanstieg pro min in Menge pro Zeit gilt:

$$1 \frac{\text{torr}}{\text{min}} = 1{,}78 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{sec}}.$$

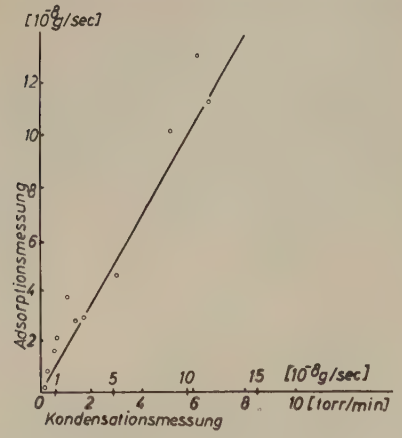


Abb. 14. Permeationsstrom — Vergleich der beiden Meßmethoden. Ausgezogene Gerade bedeutet Gleichgewicht der Methoden

Zum Vergleich der beiden Anlagen zur Messung des Permeationsstromes seien Ergebnisse einer Meßreihe an verstreckten Polyamidfolien herangezogen.

Aus der Abb. 14 erkennt man, daß bei der Kondensationsmethode, besonders bei kleinem Permeationsstrom, zu kleine Werte gefunden werden.

Bei der Silikonbehandlung der Apparatur konnte aus technischen Gründen das Volumen V_k der Kondensationsapparatur nicht mit einem Silikonfilm versehen werden. Eine Hauptfehlerquelle liegt daher in der Bildung von Wasseroberflächenfilmen. Durch die Bestimmungsmethode wird dann nicht alles im Volumen vorhandene Wasser angezeigt; hieraus erklären sich auch die größeren Abweichungen bei kleinem Strom.

Rouse (17) verringert diesen Fehler, indem er im Volumen V_k vor Beginn der Messung einen Wasserdampfdruck von wenigen torr ausfriert.

VI. *Auswertung*

A. Meßproben

Zu den Untersuchungen wurden Proben verwendet, die in Folienform vorlagen.

Die Proben wurden zunächst auf Unregelmäßigkeiten (Risse, Blasen, große Dickenschwankungen) genau untersucht.

Die Dicke der Meßproben wurde durch Mittelung über mehrere Messungen mit einer Mikrometerschraube bestimmt.

B. Messung

Vor Beginn der Messungen muß sich die Temperaturverteilung im Raum konstant eingestellt haben. Auch die elektrischen Geräte müssen die Betriebstemperatur angenommen haben. Weiter werden alle Teile der elektrisch anzeigenden Torsionswaagen überprüft.

1. Kontrolle der Ausgangsspannung des NF-Generators.
2. Überprüfung des Verstärkers und Gleichrichters durch Aussteuerung mit Eichspannung. Bei eventuell hier bemerkten Störungen: Messung der Phasenlage der Anodenspannungen der Doppeltriode ECC 40 (noch nicht aufgetreten).
3. Testung der Empfindlichkeit der Waagen durch elektrisch erzeugte Drehmomente.
4. Bei 2 und 3 Vergleich der Ausgangsspannung des Anzeigegerätes (am eingebauten Instrument) mit Ausgangsstrom des Endverstärkers (am Schreiber und Zusatzinstrument).

Die Anlage wird nach Einbringen der Meßproben zunächst auf 10^{-4} torr evakuiert; dabei werden die Proben entquollen.

Bei der Temperierung der Proben muß man, da die Wärmeübertragung bei den niedrigen Drucken sehr gering ist, bis zum Temperaturangleich etwa eine Stunde warten.

Während dieser Zeit wird auch der Wasserdampfdruck eingestellt; die ausgewählte verdünnte Schwefelsäure wird auf die richtige Temperatur gebracht.

Nach Schließen der Hähne H_1 und H_2 (Abb. 2) kann bei geöffnetem Hahn H_p und geschlossenem Hahn H_Q die Permeation durch die Folie begonnen werden. Eine Registrierkurve, die nach Bestimmung der Größenordnung des Permeationsstromes mit der Kondensationsmethode und nach längerem Permeieren zum Trockenmittel im Schliff *Tr* aufgenommen wurde, ist in Abb. 15a zu sehen.

Statt H_p kann man auch H_Q öffnen. Eine dann erhaltene Registrierkurve ist in Abb. 15b gezeigt.

Werden beide Messungen gleichzeitig durchgeführt, so erhält man bei wechselweisem Anschalten der beiden Waagen an das Anzeigegerät eine Registrierkurve der Form der Abb. 15c.

Bei den Messungen wird die Empfindlichkeit und Anzeigegenauigkeit der Anordnung durch den Verstärkungsgrad des Verstärkers und durch die Schreibgeschwindigkeit des Schreibers bestimmt.

Das Registrierpapier kann mit einer Geschwindigkeit von 20, 40, 60, 120 und 180 mm/h bewegt werden.

C. Auswertung und Fehlerbetrachtung der Messungen

1. Aus der Steigung der Permeationskurven berechnet man unmittelbar den Permeationsstrom.

Aus den Endwerten der Quellungskurven entnimmt man die Gleichgewichtswasseraufnahme der Meßprobe.

Unter der Annahme, daß Permeations- und Quellungsprobe die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzen, ergibt sich der Diffusionskoeffizient aus Gleichung [5c] $P = -D\Delta c$.

2. Die Zeitquellungskurven werden zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten zunächst auf Millimeterpapier übertragen. Dann werden die Meßkurven in die Form $Q/Q_\infty = f(t)$ umgerechnet. Aus der logarithmischen Darstellung dieser Kurven kann man dann nach Gl. [9a] den Diffusionskoeffizienten D bestimmen. Auch Gl. [10] kann zur Berechnung herangezogen werden. Dann zeichnet man $(Q/Q_\infty)^2 = f(t)$ und erhält aus dem Differentialquotienten $\frac{df(t)}{dt}$ den Diffusionskoeffizienten. Voraussetzung zur Anwendung dieser Bestim-

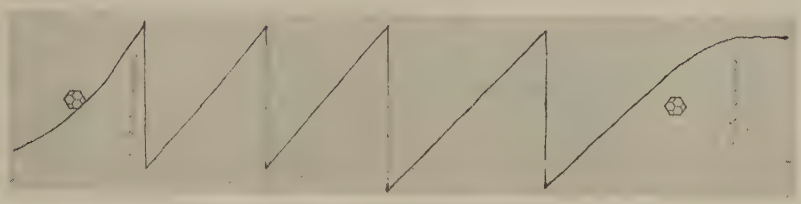


Abb. 15a. Registrierkurve eines Permeationsversuches

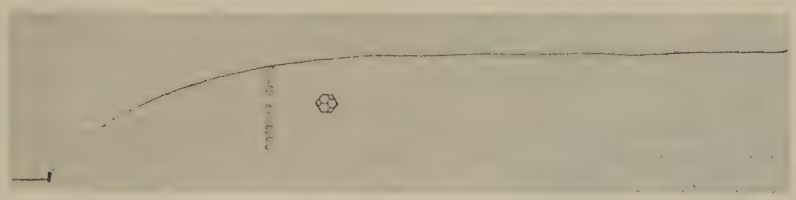


Abb. 15b. Registrierte Zeit-Quellungskurve

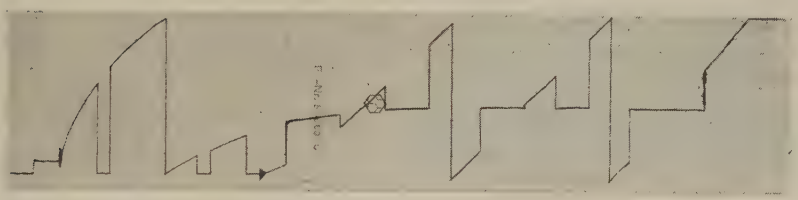


Abb. 15c. Registrierstreifen eines gleichzeitig durchgeführten Permeations- und Quellungsversuches (Die Rückstellung des Anzeigestromes in den Meßbereich erfolgt durch Änderung der Spulenlage der Kompensationssysteme. Man kann die einzelnen Kurvenstücke direkt aneinandersetzen)

mungsmethoden ist natürlich, daß die Wasseraufnahme wirklich im Inneren der Folie erfolgt und nicht als Oberflächenbelag. (Letzteres ist, wie später gezeigt wird, zum Teil bei Polystyrol der Fall.)

Eine allgemeine Fehlerbetrachtung für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist nicht möglich. Daher seien hier nur die Fehlermöglichkeiten aufgezählt. Im allgemeinen kann der Fehler unter 10% (unter 5% bei Auswertung der Zeit-Quellungskurven) gehalten werden.

1. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Permeations- und Gleichgewichtsquellungsmessung aus den Gleichungen

$$P = \frac{I \cdot d}{F} = -D(T,c)\,\Delta c \qquad [5]$$

und

$$c = f(T,p) \text{ bzw. } c = f(p/p_s).$$

Bestimmungsgröße:	*Fehlermöglichkeit:*
Permeationsstrom I folgt aus:	
Gewichtsänderung (Permeationswaage) und Zeit (Registrierstreifen)	bei richtig eingestellter Verstärkerstufe ± 3% bei günstiger Schreibgeschwindigkeit ± 1%
Druckdifferenz p	Druck auf ± 0,1 torr abzulesen, sonst Druck aus Dichte der verd. H_2SO_4 berechnen.
Konzentrationsdifferenz c (Quellungsisotherme), aufgenommen mit Quellungswaage	Bei günstiger Verstärkerstufe ± 3%
Temperatur der Meßproben, besonders bei $p \approx p_s$	Höppler-Thermostat ± 0,05° C
Dicke der Meßprobe	Mit Mikrometerschraube auf ± 0,0015 mm meßbar, Schwankung der Dicke muß berücksichtigt werden.

Einige Fehler fallen weg, wenn gleichzeitig durchgeführte Permeations- und Quellungsmessungen zur Berechnung herangezogen werden.

Bei dieser Bestimmungsmethode geht die Eichung der Waagen mit in die Fehlerbreite ein, da Absolutmessungen herangezogen werden müssen.

2. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Zeitquellungskurven.

Bestimmungsgröße:	*Fehlermöglichkeit:*
Relative Gewichtsänderung einschließlich Umrechnung, Registrierzeit	Bei günstiger Verstärkerstufe ± 3% Günstige Schreibgeschwindigkeit ± 1%
Dicke der Meßprobe	Siehe oben.

Hier geht die Eichung der Quellungswaage nicht mit in die Fehlerbreite ein.

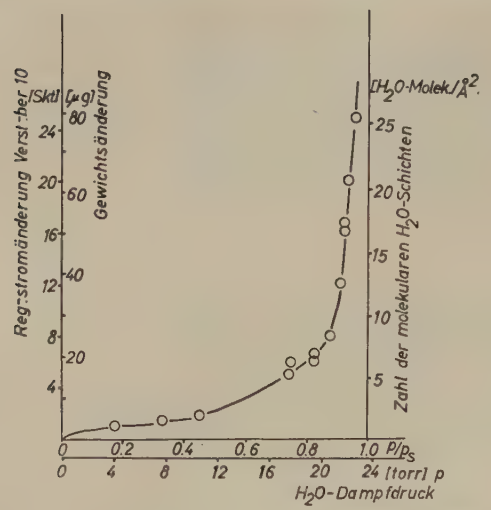


Abb. 16. Gewichtszunahme einer Aluminiumfolie in H_2O-Dampf, Oberfläche: 11 cm², Gewicht: 333 mg, 25° C

VII. *Meßergebnisse*

An einigen Meßergebnissen seien zum Schluß noch die Möglichkeiten gezeigt, die die beschriebene Apparatur eröffnet:

A. Adsorptionsisothermen an Aluminiumoberflächen

Die Empfindlichkeit der erstellten Meßanlage zeigt eine Versuchsreihe, bei der die Adsorption von Wasser an Metalloberflächen untersucht wurde.

Bei einer Aluminiumfolie mit einer Oberfläche von 11 cm² (Gewicht 333 mg) wurde bei 25° C die in Abb. 16 dargestellte Adsorptionsisotherme gemessen. Ein zweiter Versuch mit einer dünneren Aluminiumfolie (Oberfläche 40 cm²) ergab jedoch bei größter Empfindlichkeit innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm$ 1 Skt Anzeigestrom im Schreiber, $\pm$ 3 · 10^{-6} g) keine Gewichtsänderung der Meßprobe festgestellt. Diese zweite Folie zeigte im Gegensatz zur ersten dickeren Folie eine gut bearbeitete, glänzende Oberfläche.

Die Angabe der Zahl der molekularen H_2O-Schichten soll nur als Vergleichsangabe dienen. Die Adsorption kann hier auch durch Kapillarkondensation in Unebenheiten der Oberfläche erfolgt sein.

B. Messungen an Polyamidfolien

An Polyamidfolien der Firma B.A.S.F. Ludwigshafen (Dicke 0,05 mm) wurden die Wasseraufnahme mit Zeit-Quellungskurven und die Wasserdampfdurchlässigkeit gemessen.

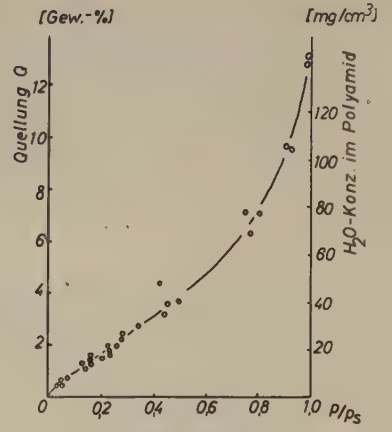


Abb. 17. Quellungsisotherme (15° C bis 50° C) Wasser-Polyamid

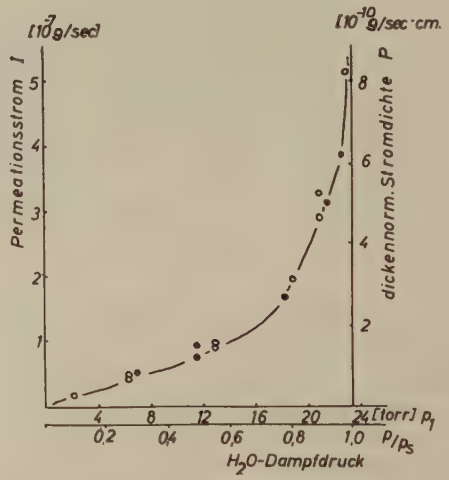


Abb. 18. Wasserdurchlässigkeit durch Polyamid Folienfläche 3,12 cm², Dicke 0,05 mm, 25° C (o ● verschiedene Proben)

Die bei Temperaturen zwischen 15° und 50° C aufgenommenen Quellungsisothermen ergeben die in Abb. 17 gezeigte Quellungskurve. Bei Wasserdampf-Sättigungsdruck wird eine Aufnahme von 13 Gew.-% gemessen. Bei diesem Quellungswert kommen im Mittel ein Wassermolekül auf jede Grundbaueinheit des Polyamids, wenn wir annehmen, daß es sich um Polycaprylaktam handelt.

Aus den in Abb. 18 gezeigten Permeationsstromdichten und den Gleichgewichtsquellungswerten können mittlere Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Diese werden in Abb. 22 gezeigt.

Eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten bei verschiedener Wasseraufnahme

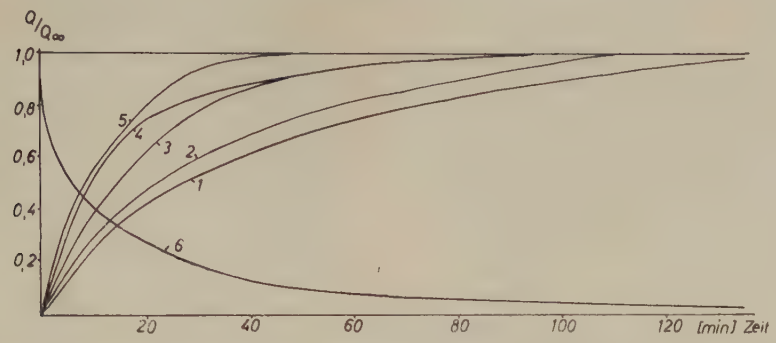


Abb. 19. Wasser-Polyamid, Zeitquellungskurven, Dicke 0,05 mm, 25° C

1: Δ p = 0,0 — 2,0 torr
2: Δ p = 3,3 — 6,9 torr
3: Δ p = 6,2 — 12,8 torr
4: Δ p = 11,5 — 18,2 torr
5: Δ p = 20,8 — 22,6 torr
6: Δ p = 21,6 — 0,0 torr

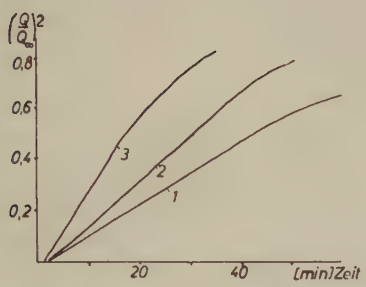


Abb. 20. Wasser-Polyamid, Umgerechnete Zeitquellungskurven zur Bestimmung von D aus Gl. 10

1: Δp = 3,3 — 6,9 torr
2: Δp = 6,9 — 11,5 torr
3: Δp = 11,5 — 18,2 torr

kann aus der Auswertung der Zeit-Quellungskurven erfolgen. In Abb. 19 werden einige derartige Kurven abgebildet. In Abb. 20 und 21 werden zur Bestimmung der Diffusionskonstante umgerechnete Kurven gezeigt (Berechnung nach Gl. [9a] und [10], siehe S. 128).

Die aus den nichtstationären Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Quellung zeigen, wie zu erwarten, eine größere Abhängigkeit von der Wasseraufnahme als die aus der stationären Permeation erhaltenen mittleren Diffusionskoeffizienten (Abb. 22).

Bei der Auftragung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Quellungsgrade erhält man bei dieser Meßtemperatur (25° C) einen Sprung in dem monotonen, etwa linearen Verlauf, der auf diese Anomalie schon hindeutet. Auch Kurve 4 in Abb. 19 und Kurve 3 in Abb. 21 zeigen einen auffälligen Verlauf, der auf diese Ausmaße schon hindeutet. Eine Erklärung hierfür ergibt sich bei Vergleich der Meßwerte mit Ergebnissen dynamischer Untersuchungen, die am gleichen Material von K. Wolf und K. Schmieder (29) durchgeführt wurden. Polyamide zeigen beim Erweichen der verspannt amorphen Bereiche zwischen 40° und 50° C einen Umwandlungspunkt. Dieser Erweichungsbereich wird durch die „Weichmacherwirkung" des Wassers zu tieferen Temperaturen, nämlich zu ca. 25° C, verschoben.

Neben rein technischen Angaben der Wasserdurchlässigkeit können zur Überprüfung der Ergebnisse nur Untersuchungen von Rouse herangezogen werden. Hier werden aus Permeations- und Gleichgewichtsquellungsmessungen Diffusionskoeffizienten von Wasser in Nylon bei 25° C bestimmt (Abb. 23). Rouse findet kleinere Stromdichten P und niedrigere Quellwerte (beim Sättigungsdruck nur 9 %

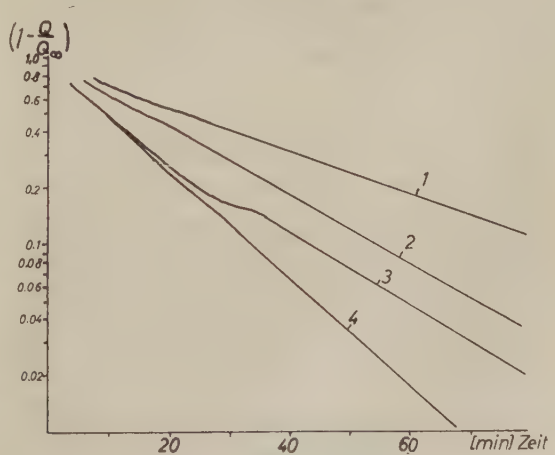


Abb. 21. Wasser-Polyamid, Umgerechnete Zeitquellungskurven zur Bestimmung von D aus Gl. 9a

1: Δp = 3,3 — 6,9 torr
2: Δp = 6,9 — 11,5 torr
3: Δp = 11,5 — 18,2 torr
4: Δp = 18,2 — 21,6 torr

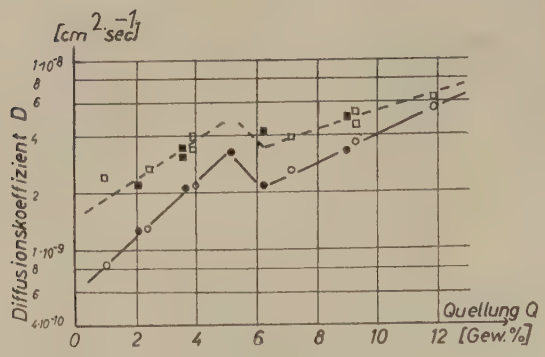


Abb. 22. Diffusionskoffizienten (Wasser in Polyamid) bei 25° C *)
- - □ - - ■ - - berechnet aus Permeationsstromdichte P und Quellung Q
— ○ — ● — berechnet aus Zeitquellungskurven. □ ○ und ● ■ Werte verschiedener Meßproben

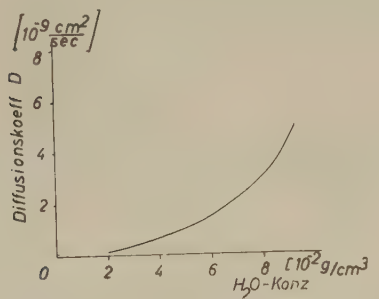


Abb. 23. Diffusionskoeffizienten, Wasser-Nylon 25° C

Wasseraufnahme) (17). Die Werte für D stimmen mit unseren Messungen bei Vergleich als Funktion von $Q(p)/Q(p_s)$ gut überein.

Ein Umwandlungspunkt ist bei den verschiedenen Nylonarten bei der Meßtemperatur 25° C nicht zu erwarten (29).

C. Untersuchungen an Polystyrolfolien

An Polystyrolfolien (Firma Norddeutsche Seekabelwerke Nordenham) wurden Wasserpermeationsstrom und Wasseraufnahme untersucht.

Polystyrolfolien zeigen bei dünnen Proben eine starke Abhängigkeit der Permeationsstromdichte von der Dicke. Die dickennormierte Permeationsstromdichte P nimmt mit zunehmender Dicke zu [siehe auch (30)].

*) Die mittleren Diffusionskoeffizienten aus Permeation und Quellung müßten eigentlich kleiner sein als die partiellen Diffusionskoeffizienten ermittelt aus den Zeitquellungskurven. Wir nehmen an, daß hierfür evt. Ungleichmäßigkeiten in den Folien maßgebend waren. Derartige schwache Stellen beeinflussen die Zeitquellungskurven kaum, während sie die Permeationswerte sehr stark im Sinne einer Vergrößerung verfälschen können.

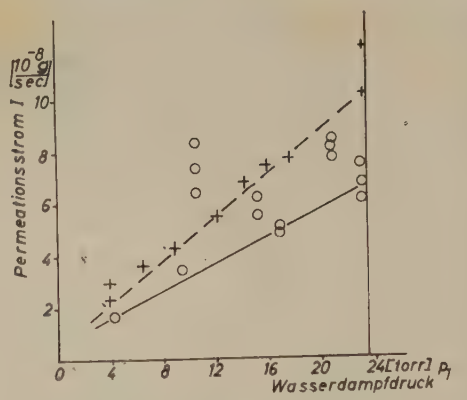


Abb. 24. Wasserdurchlässigkeit durch Polystyrol (25° C), Foliendicke 0,2 mm + — — + Foliendicke 0,3 mm ○ — — ○
(Die zu hoch liegenden Punkte ○ sind noch keine Endwerte! Siehe Text)

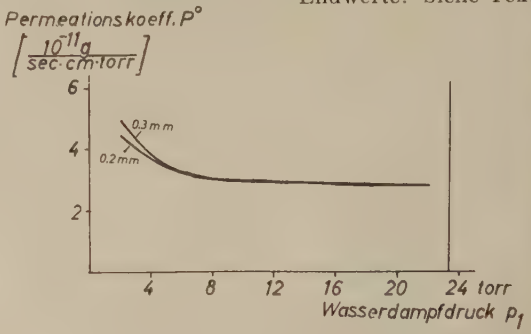


Abb. 25. Wasser-Polystyrol 25° C, Foliendicke 0,2 mm, 0,3 mm, Berechnet aus Kurven der Abb. 24

Bei Permeationsstrommessungen durch Polystyrol erhält man erst nach längerer Zeit (bis zu 6 Tagen) den stationären Wert. Nach Einstellung des Anfangsgleichgewichtes fällt der zunächst zu große Permeationsstrom auf den Endwert ab. Bei Wiederholungsversuchen nach Entquellung der Folie findet man wieder einen ähnlichen Abfall, der zu etwa dem gleichen Endwert führt (siehe auch (15)).

Abb. 24 gibt Permeationsstromwerte durch Polystyrolfolien bei 25° C wieder. Die hier angeführten Messungen wurden an 0,2 und 0,3 mm dicken Proben durchgeführt. Bei diesen Dicken liegt nur noch eine geringe Dickenabhängigkeit des Permeationskoeffizienten vor. Permeationskoeffizienten P^0, berechnet für die ausgezogenen Kurven in Abb. 24, zeigen nur noch eine sehr geringe Abhängigkeit von der Dicke*) (Abb. 25). In Abb. 24 sind auch zu

*) Die hier gefundenen Werte für den Permeationskoeffizienten P^0 sind etwa größer als die in der Literatur (30) bisher angegebenen ($1 \cdot 10^{-11}$ g/sec cm torr). Meist wurden in der Literatur jedoch wesentlich dünnere Proben untersucht, die bei Polystyrol allgemein kleinere Werte ergeben.

Abb. 26. Quellung und Oberflächenadsorption Wasser-Polystyrol 25° C
○ Dicke = 0,02 mm Oberfläche = 27,8 cm²
+ Dicke = 0,09 mm Oberfläche = 6,4 cm²
• Dicke = 0,15 mm Oberfläche = 3,7 cm²

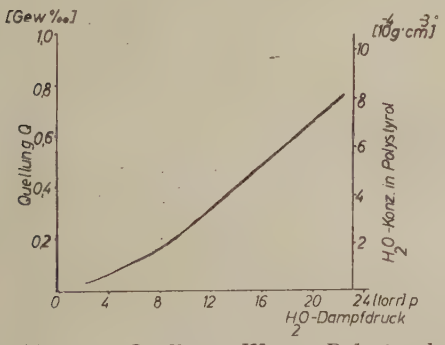


Abb. 27. Quellung, Wasser-Polystyrol

große Permeationsstromwerte eingezeichnet; hier hatte sich der Endwert nach etwa 13 Tagen noch nicht eingestellt. Die Werte auf der Kurve sind aus Messungen nach 8 bis 14 Tagen andauernder Permeation entnommen.

Die Gewichtszunahme von Polystyrolfolien in Wasserdampf ist sehr gering (bis zu 4‰) (Abb. 26). Die Werte der Gewichtsveränderung für verschieden dicke Polystyrolfolien, die bei gleichem Gewicht

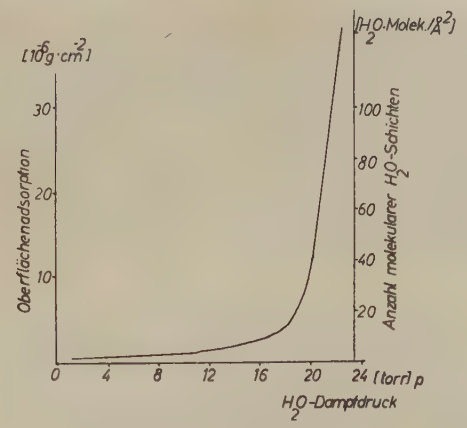


Abb. 28. Oberflächenadsorption Wasser-Polystyrol

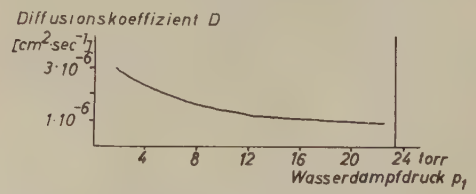


Abb. 29. Mittlere Diffusionskoeffizienten Wasser-Polystyrol 25° C (berechnet aus Permeationsstrom und Quellung)

verschieden große Oberflächen besitzen, kann man versuchsweise in Oberflächenadsorption und innere Quellung aufteilen, wenn man annimmt, daß die verschiedenen Proben etwa die gleichen Eigenschaften besitzen. So erhaltene Kurven sind in Abb. 27 und 28 gezeigt.

Aus Permeationsstrom und Quellung können mittlere Diffusionskoeffizienten berechnet werden (Abb. 29). Aus Zeit-Quellungskurven können wegen der Oberflächenadsorption und der Größe der Diffusionskoeffizienten keine Werte berechnet werden.

VIII. *Schlußbemerkung*

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Apparatur erlaubt, die Durchlässigkeit von Wasserdampf durch Folien aus hochmolekularen Substanzen und die Wasseraufnahme dieser Substanzen zu messen. Durch Variation der Anzeigeempfindlichkeit kann eine etwa gleichbleibende Genauigkeit in weiten Grenzen erreicht werden. Aus den gefundenen Ergebnissen können Diffusionskoeffizienten, die die Wanderungsgeschwindigkeit von Fremdmolekülen, z. B. von Wasser, in den Meßproben bestimmen, berechnet werden.

Die Zusammenhänge von Löslichkeit, Permeabilität und Diffusion für Gase und

Dämpfe in Hochpolymeren sind im Prinzip seit längerer Zeit (9) geklärt. Die dabei zum Teil auftretenden Besonderheiten für verschiedene Substanzen bereiten jedoch, allein in der experimentellen Sicherstellung, mannigfache Schwierigkeiten. Mit der erstellten Apparatur sollen nun später gerade diese Fälle einer detaillierten Untersuchung unterzogen werden.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf einige Probleme, die die Zusammenhänge von Diffusion und Platzwechseln mit anderen durch Platzwechsel verursachten Erscheinungen bei hochmolekularen Substanzen betreffen, wurde eine Apparatur zur Messung des Permeationsstromes durch Folien und zur Aufnahme von Zeit-Quellungskurven der Proben aufgebaut. Hierbei wurden zur registrierenden Anzeige unter Verwendung elektronischer Methoden Waagesysteme entwickelt, deren Anzeigeempfindlichkeit sehr hoch und deren Anzeigegenauigkeit über lange Zeiten kontrollierbar konstant sind.

An Hand einiger Meßergebnisse wird die Wirkungsweise der erstellten Apparatur gezeigt. Diese Ergebnisse lassen z. B. für Polyamid eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Temperatur und Wassergehalt erkennen, die offensichtlich auf einen solchen oben erwähnten Zusammenhang hinweist: Es tritt nämlich die Anomalie im Diffussionskoeffizienten bei einem Quellungsgrad auf, bei dem auch bei gleicher Temperatur im mechanischen Relaxationsspektrum ein Maximum zu bemerken ist. Sowohl Diffussion wie mechanische Relaxation beruhen aber auf Platzwechselvorgängen, so daß offensichtlich das Einfrieren gewisser Teilmechanismen gemeinsame Ursache, sowohl der hier beobachteten Diffussionsanomalie, als auch des mechanischen Verhaltens ist.

Die vorliegende Arbeit wurde als Diplomarbeit (E. H.) in den Jahren 1953 bis 1954 im Laboratorium für Hochpolymere am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Der Aufbau dieser Apparatur und die bisherigen Messungen hieran wurden durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, der wir hiermit verbindlichst danken.

Schrifttum

1) Graham, T., Phil. Mag. **32**, 401 (1866).

2) Manegold, E., Kolloid-Z. **92**, 270 (1938) und andere Arbeiten daselbst.

3) Zum Beispiel: Müller, F. H. in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I, S. 423 (Leipzig 1954).

4) Emmett, P. H., St. Brunauer und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

5) Glasstone, S., K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York und London 1941).

6) Jost, W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases (New York 1952).

7) Barrer, R. M., Diffusion in and through Solids (Cambridge 1951).

8) Daynes, H., Proc. Roy. Soc. **97A**, 350 (1920).

9) Barrer, R. M., Trans. Faraday Soc. **35**, 628, 644 (1939); Phil. Mag. **28**, 148 (1939); Trans. Faraday Soc. **36**, 1235 (1940).

10) Zebrowski, W. und E. Nümann in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I, S. 665 (Leipzig 1954).

11) Van Amerongen, G. J., J. Polymer Sci. **2**, 381 (1947).

12) Schumacher, E. und L. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 427 (1927).

13) Brubaker, D. W. und K. Kammermeyer, Ind. Eng. Chem. **46**, 733 (1954).

14) Vollmer, W., Chemie Ing. Techn. **26**, 90 (1954).

15) Park, G. S., Trans. Faraday Soc. **48**, 11 (1952).

16) Müller, F. H., Phys. Z. **42**, 123 (1941).

17) Rouse, P. E., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1068 (1947).

18) Vieweg, R. und Th. Gast, Kunststoffe **34**, 117 (1944).

19) Knappe, W., Z. angew. Phys. **6**, 97 (1954); C. Robinson, Trans. Faraday Soc. **42**, 12 (1946); C. Robinson, Proc. Roy. Soc. A **204**, 339 (1950); J. Crank und C. Robinson, Proc. Roy. Soc. A **204**, 549 (1950); G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **45**, 820 (1949); G. S. Park, Radioisotope Conference Oxford, 1954. II, 11

20) Müller, F. H., Kolloid-Z. **105**, 16 (1943).

21) Huff, K., Diplomarbeit Marburg 1954.

22) Blum, H., Diplomarbeit Marburg 1954.

23) Gast, Th., Chem. Ing. Technik **24**, 505 (1952).

24) Philips, Direktanzeigende Meßbrücke, GM 5536.

25) Engelter, A., Radiomagazin, **1954**, 404.

26) D'Ans, J. und E. Lax, Taschenbuch, Springer-Verlag (Berlin 1943).

27) Harkins, W. D., (New York 1954).

28) Weizel, W., Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. II, S. 1248, (Berlin—Göttingen—Heidelberg 1950).

29) Wolf, K. und K. Schmieder, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).

30) Taylor, R., D. Herrmann und A. Kemp, Ind. Eng. Chem. **28**, 1255 (1936); A. E. Korvezce und E. A. J. Mol, J. Polymer. Sci. **2**, 371 (1947); F. H. Müller, Kolloid-Z. **100**, 335 (1942); E. Badum und K. Leilich, Carlswerk Rdsch. Nr. 22 (1938).

Aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Zweigstelle Berlin-Dahlem

Nachweis einer Adsorption organischer Komponenten aus Speichel an Quarzstaub

Organ. Kieselsäureverbindungen XXXI

Von L. Holzapfel und E. Sajak

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1955)

Um festzustellen, ob zwischen Quarzstaub und Speichelkomponenten Reaktionsmöglichkeiten bestehen und welche Reaktionen sich unmittelbar nachweisen lassen, wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt:

Es wurde Quarzstaub (ca. 0,3 mm³) mit Speichel*) geschüttelt und die vom Quarz adsorbierten Substanzen bestimmt.

Im einzelnen wurde dabei folgendermaßen verfahren:

Bei den Versuchen hatte sich gezeigt, daß 15 g Quarz und 30 cm³ Speichel eine sehr geringe Menge adsorbierter Substanz aufwiesen, die analytisch im einzelnen nicht erfaßt werden konnte, aber beim Erhitzen des Quarzes, nach dem gründlichen Waschen desselben mit H_2O, durch den Geruch nach verbranntem Horn und den Gewichtsverlust angezeigt wurde. Es zeigte sich aber, daß der beim Schütteln in geringen Mengen entstehende feine Quarzschlamm nach mehrmaligem Auswaschen, Zentrifugieren und Trocknen einen erheblich größeren Teil der organischen Komponenten enthielt. Wurde dieser Staub erhitzt, so färbte er sich kohlschwarz, bevor er zu glühen begann. Alle Ablöseversuche scheiterten jedoch an dem zu geringen Material.

Um das Verhältnis Speichel-Quarz günstiger zu gestalten, wurde bei den folgenden Versuchen der Quarz feingemahlen und nur Teilchen unterhalb 0,3 mm ⌀ verwendet. Der frischgebrochene Quarz wurde mit der zehnfachen Menge Speichel übergossen und wie bei den Vorversuchen 14 Stunden in Schlifflaschen geschüttelt; darauf wurde der Quarz zentrifugiert, der Speichel abgegossen und der Quarz mit ca. der zehnfachen Menge destilliertem Wassers durchgeschüttelt, wobei er völlig in Wasser suspendiert wurde, hierauf wurde erneut zentrifugiert und das Waschwasser verworfen. Auf diese Weise wurde der Quarz mehrmals gewaschen und anschließend bei ca. 30° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

In einem Blindversuch wurde Quarz mit Wasser statt mit Speichel übergossen und die Probe ebenso wie die Speichelversuche behandelt. Eine Glühverlustbestimmung des getrockneten Präparates ergab einen Gewichtsverlust von 0,02%, wohingegen die Glühverluste der Speichelquarzpräparate bei ca. 2% liegen (Tab. 1 und 2). Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, daß der durch adsorbiertes H_2O bzw. CO_2 mögliche Fehler nicht ins Gewicht fiel und vernachlässigt werden konnte.

Tabelle 1

Adsorption von Speichelsubstanzen an Quarz

Versuch	cm³ Speichel	g Quarz	mg org. Subst. auf 1000 mg SiO_2	% C	% H	% N
S_{64}*	22	2,2	6	44,3	7,6	10,1
Ru_{58}	23	2,3	12	43,3	7,7	9,6
H_{47}*	22	2,2	11	46,4	6,7	11,0
H_{52}	18	1,8	15,5	47,5	7,6	8,9
Sch_{48}*	42	4,2	13,5	47,3	7,6	11,3
Sch_{55}	26	2,6	16,5	48,4	6,4	11,2
Bo_{49}	22	2,2	11	45,5	6,9	10,8
Bo_{54}	14	1,4	13,5	45,1	7,8	9,0
Wa_{50}	20	2,0	20	45,2	6,7	10,1
Wa_{57}	21	2,1	17	46,8	6,4	11,1
Sw_{53}	44	4,4	9	43,3	8,0	10,0
Sw_{56}	22	2,2	9,5	49,9	8,0	9,8

Verhältnis Speichel: Quarz = 10:1.
Teilchengröße des Quarzes 0,3 mm³.

*) Bei diesen Versuchen wurde der Quarz mit der Hand gepulvert.

Tabelle 2

Adsorption von Speichelsubstanzen an Quarz

Versuch	cm³ Speichel	g Quarz	mg org. Subst. auf 1000 mg SiO_2	% C	% H	% N
Sw_{59}	36	1,6	14,5	46,3	6,8	9,3
Sw_{69}	32	1,6	21	47,2	7,3	11,1
Sch_{60}	28	1,4	20	46,3	7,2	9,8
Sch_{66}	34	1,7	23,5	47,9	7,4	10,0
Fi_{70}	38	1,9	26	46,0	7,1	10,9
Wa_{62}	40	2,0	34	46,0	7,2	11,0
Bo_{61}	32	1,6	21	47,2	7,1	10,6
Ru_{63}	30	1,5	23	46,6	7,1	9,5
H_{65}	34	1,7	21	46,6	7,2	11,3

Verhältnis Speichel: Quarz = 20:1.
Teilchengröße des Quarzes 0,3 mm³.

Es ergab sich nun, daß durchschnittlich zwischen 1—1,5% organische Bestandteile auf dem Quarz adsorbiert waren. In einzelnen Fällen schwankten die Werte sogar von 0,5—2,0%. Da die Zusammensetzung des Speichels je nach Tageszeit und Anregung ganz verschieden ist, konnten keine anderen Ergebnisse erwartet werden. In-

*) Menschlicher Speichel verschiedener Personen unter gleichen Bedingungen entnommen und verarbeitet.

teressant war die Tatsache, daß die Schwankungen bei den einzelnen Versuchspersonen erheblich geringer waren (Tab. 1). Versuch Wa zeigte Werte, die im Durchschnitt höher liegen, Versuch Sw Werte, die unter dem Durchschnitt liegen. Bei beiden sind die Schwankungen zwischen den Versuchen Wa untereinander und Sw untereinander auch über längere Zeit nicht besonders groß.

Um noch zu günstigeren Ausbeuten zu gelangen, wurde das Verhältnis Quarz 1 g auf Speichel 20 ccm (bisher 1:10) gesteigert, was sich für die Versuche als noch günstiger erwies, da sich die Ausbeute der adsorbierten Substanz um ca. $^2/_3$ steigerte (Tab. 2).

Um zu prüfen, ob es sich bei dem Vorgang der Adsorption um eine reproduzierbare Reaktion handelt oder ob das Schütteln mit Quarz zu unkontrollierbaren Reaktionen führt, wurden außer den Rückstandsbestimmungen Elementaranalysen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt (Tab. 1 u. 2).

Bei der Auswertung der Versuchsdaten muß berücksichtigt werden, daß der anorganische Rückstand bei den Bestimmungen ungewöhnlich groß und die Quarzsubstanz hinsichtlich der Teilchengröße nur ganz grob gesehen einheitlich ist, daher sind die Schwankungen auf den geringen Prozentsatz organischer Komponenten zurückzuführen, wie sich bei einem Vergleich der Tab. 1 und 2 zeigt. Tab. 1 mit ca. $^2/_3$ mehr adsorbierten organischen Bestandteilen zeigt bedeutend geringere Schwankungen als Tab. 2.

Der Prozentsatz an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, der aus dem Speichel adsorbiert wurde, war aber im Durchschnitt konstant, so daß der Schluß berechtigt ist, daß ganz bestimmte Verbindungen aus dem Speichel adsorbiert wurden, obwohl die Gesamtmenge der adsorbierten Substanz bei den einzelnen Versuchspersonen verschieden groß war.

Im Mittel wurden 46,6% C
7,2% H
10,2% N gefunden.

Chromatographischer Nachweis der aus Speichel an Quarz adsorbierten Komponenten

Um die auf dem frischgebrochenen Quarz aus Speichel adsorbierten Komponenten näher zu identifizieren, wurde versucht,

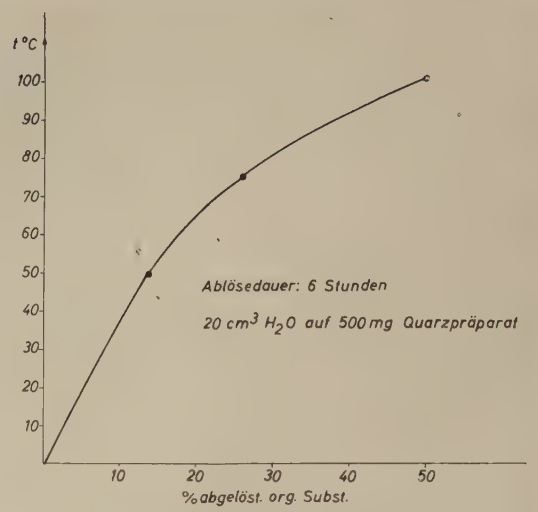


Abb. 1. Ablöseversuch in Wasser (Ablösedauer: 6 Stunden, 20 cm³ H_2O auf 500 mg Quarzpräparat)

diese unter möglichst milden Bedingungen vom Quarz abzulösen. Durch einfaches Schütteln des Quarzpräparates mit Wasser (14 Stunden) konnten keinerlei Substanzen abgelöst werden, was zugleich ein Beweis für das saubere Auswaschen war.

Durch Ablöseversuche, die dann mit H_2O bei Temperaturen von 50° C, 75° C und 100° C durchgeführt wurden, wurden bei einer Versuchsdauer von je 6 Stunden bei

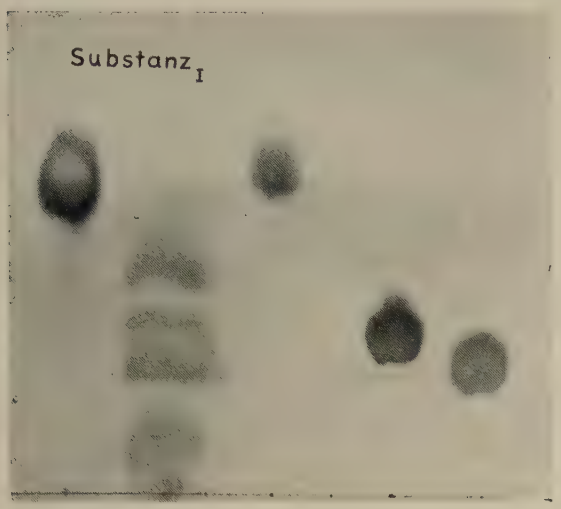
50° C	75° C	100° C
14%	25%	über 50% abgelöst (Abb. 1).

Durch Verwendung methylalkoholischer HCl (1 g Quarz 40 cm³ 2%ige methylalkoholische HCl) konnten 87% der organischen Substanzen vom Quarz abgelöst werden. Da diese Stoffe auf chromatographischem Wege identifiziert werden sollten, konnten diese Lösungen infolge der darin enthaltenen Ionen zur Chromatographie nicht verwendet werden.

Ablösungsversuche mit Äthylalkohol und wäßrigem Äthylalkohol ergaben nach 6 Stunden 29% abgelöste Substanz.

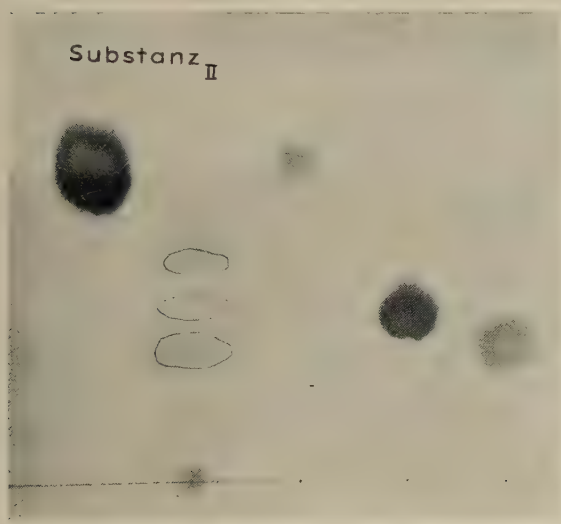
Ablösungsversuche mit 2%iger Essigsäure (bei den Chromatogrammen wurde anschließend ein Gemisch von Butanol-Eisessig verwendet) ergaben bei 5stündiger Dauer eine 30%ige Ausbeute.

Die Chromatographierung wurde daher im wesentlichen mit Substanzen durchgeführt, die bei 100° C mit H_2O in 5 Stunden am Rückflußkühler vom Quarz abgelöst wurden.



α-Amino- buttersäure | Substanz | β-Amino- buttersäure | Glutamin- säure | Glykokoll

Abb. 2. Quarz-Speichel. 1. H_2O-Extraktion



α-Amino- buttersäure | Substanz | β-Amino- buttersäure | Glutamin- säure | Glykokoll

Abb. 3. Quarz-Speichel. 2. H_2O-Extraktion

Als chromatographische Lösungsmittel wurden Butanol-Eisessig-Wasser (40:10:10) oder Methanol verwendet.

Die Chromatogramme wurden dann zur Prüfung auf die einzelnen Komponenten mit verschiedenen Entwicklern behandelt und entsprechend bekannte Substanzen zur Identifizierung mitlaufen gelassen.

Abb. 2 zeigt ein derartiges Chromatogramm, das auf Eiweiß geprüft wurde und daher mit Ninhydrin entwickelt wurde.

Abb. 3 zeigt dasselbe Präparat nach der zweiten Ablösung, im wesentlichen die gleichen Komponenten, aber schwächer durch die geringere Konzentration.

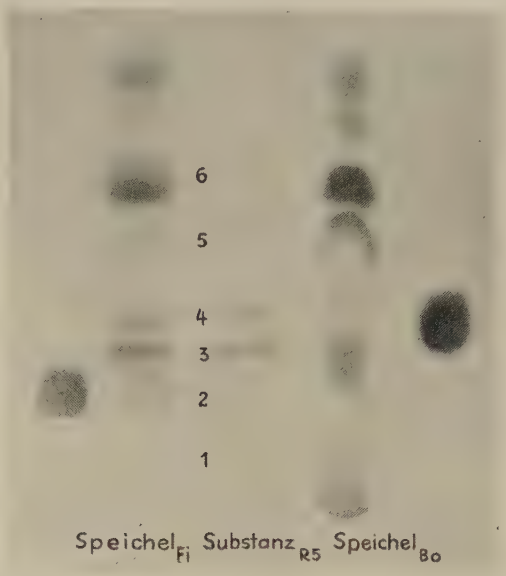


Abb. 4. Lösungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser. Entwickler Ninhydrin

Um einen Vergleich zu haben, welche Substanzen eventuell bevorzugt adsorbiert werden, wurde Speichel, der nicht mit Quarz zur Reaktion gebracht war, ebenso wie der Speichelquarz mit der fünffachen Menge H_2O gekocht, die erkaltete Lösung zentrifugiert und die Flüssigkeit im Vakuumtrockenschrank zur Trocknen eingedampft. Die Ionen störten erheblich die chromatographische Trennung (Abb. 4). Um den Speichel frei von Ionen zu erhalten, wurde daher folgendermaßen vorgegangen:

Frischgesammelter Speichel wurde zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit den darin enthaltenen Ionen wurde abgegossen und der Rückstand mit der 20fachen Menge dest. H_2O ausgekocht, nach Erkalten zentrifugiert, die Lösung eingedampft und chromatographiert. Das auf diese Weise erhaltene Präparat war von Ionen genügend frei und trennte sich gut in die einzelnen Verbindungen auf (Abb. 4, Speichel Fi.).

Es ist anzunehmen, daß beim Kochen des Speichels eine Hydrolyse eintritt und auf diese Weise die freien Aminosäuren erhalten werden, die aus dem Chromatogramm ersichtlich sind. Der gleiche Hydrolysevorgang scheint auch beim Ablösen der adsorbierten Substanz vom Quarz einzutreten, wenn das Quarzpräparat dazu einige Stunden gekocht wird. Die Laufzeit

der Chromatogramme betrug ca. 15 Stunden. In den Abbildungen bedeuten:

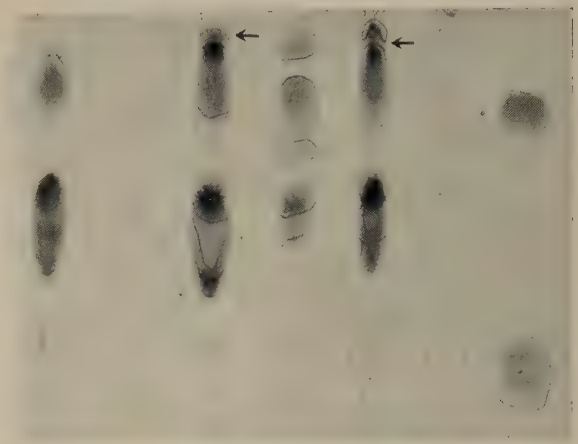
1 Glucosamin,
2 Glykokoll,
3 Glutaminsäure,
4 Alanin,
5 Aminobuttersäure (die RF-Werte der Aminobuttersäuren lagen hierbei so dicht, daß eine genaue Identifizierung später erfolgen muß),
6 Valin.

Es konnte hier also in Anlehnung an unsere früheren Versuche (1) eindeutig wieder Glykokoll gefunden werden, im Gegensatz zu Adsorptionsversuchen, die E. J. King und J. C. Dale (2) mit Aminosäuren an Quarz durchführten, doch könnten hierfür vielleicht die unterschiedlichen Versuchsbedingungen verantwortlich sein. Die Anwesenheit der Aminobuttersäure (5) dürfte im wesentlichen ihre Entstehung der Glutaminsäure verdanken, aus der sie z. B. bei Fäulnis entstehen kann.

Versuche, die zur weiteren Spezifizierung mit Methanol als chromatographische Lösungsmittel durchgeführt wurden, ergaben insofern eine noch bessere Auftrennung, als der sehr erhebliche Anteil an Glucosamin besonders in Erscheinung tritt, was insofern von Bedeutung ist, als diese Bindung im Gegensatz zur Adsorption der Aminosäuren spezifisch zu sein scheint (Abb. 5), ebenso wie eine weitere Komponente, die nur bei der chromatographischen Entwicklung auf Zucker mit Benzidin auftritt. Glucosamin ist durch Fluoreszenz im UV-Licht leicht nachzuweisen, bei genügender Konzentration schon im unentwickelten Chromatogramm.

Substanz Glucosamin Glykokoll

Abb. 5. Lösungsmittel: Methanol. Entwickler Ninhydrin



1 2 3 4 5 6 Glykokoll Valin

Abb. 6. H_2O-Extraktion: 1 und 2 Tonsubstanz + Speichel. 3 und 4 Quarz + Speichel. 5 und 6 Speichel. Lösungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser. Entwickler Ninhydrin

1 2 3 4 5 6
Fe-Ton-Speichel Quarz-Speichel Speichel

Abb. 7. H_2O-Extraktion: 1 und 2 Tonsubstanz + Speichel. 3 und 4 Quarz + Speichel. 5 und 6 Speichel. Lösungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser. Entwickler Benzidin

Vergleichsweise und um die Beeinflußbarkeit der adsorbierten Komponenten zu prüfen, wurden dann weiterhin Versuche durchgeführt, in denen Speichel während 18 Stunden mit O_2 durchströmt wurde, das gleiche, indem derselben Menge Speichel Quarz zugefügt wurde und weiterhin ein bis zu 10% Quarz enthaltender Eisenton.

Die einzelnen Versuchsansätze wurden dann in der gleichen Weise wie vorstehend

geschildert behandelt und chromatographiert:

Abb. 6 und 7. Je eines dieser Chromatogramme wurde auf Eiweiß mit Ninhydrin entwickelt (6), ein zweites mit Benzidin auf Zucker (7).

Hierbei ist (6) die nach dem Kochen mit H_2O und Abzentrifugieren des reinen Speichels aufgetropfte Lösung, (5) der nach dem O_2-Begasen entnommene Originalspeichel, nicht erhitzt. (1) und (3) ist der vom Ton bzw. Quarz abzentrifugierte Speichel, (2) und (4) die vom Ton bzw. Quarz mit H_2O abgekochten Komponenten, wobei nur Glykokoll einen stärkeren Ablöseeffekt von Eisenton ergibt, doch ist dieser Effekt nicht immer klar ersichtlich.

Deutlicher werden die Unterschiede bei den auf Zucker entwickelten Chromatogrammen. Hier wird ganz regelmäßig in der vom Quarz abgegossenen Lösung (3) eine Komponente erhalten, die im Speichel (5) enthalten ist, nicht jedoch oder nur noch in Spuren in der von der Tonsubstanz abzentrifugierten Lösung (1 und 2).

Die hierbei abgelösten Komponenten sind allerdings nur die mit H_2O ablösbaren. Nach unseren früheren Versuchen mit alkalischen, sauren oder organischen Lösungsmitteln werden die Zuckerkomponenten aber erst dann quantitativ erfaßt, während in den vorliegenden Untersuchungen nur Glucosamin auf eine spezifische Bindung mit Quarzkomponenten hinweist.

Wenn man die in unseren Versuchen abgelösten Verbindungen betrachtet, so ergibt sich bei allen Aminosäuren ein verhältnismäßig großes Dipolmoment, hervorgerufen durch die Carboxylgruppe und die NH_2-Gruppe in α-Stellung dazu. Für die Adsorption bestimmend sind, worauf auch Seifert (3) hinwies:

1. Die Temperatur der reagierenden Komponenten.
2. Der Druck (Gasdruck oder Lösungsdruck, letzteres bedingt durch 3).
3. Die relative Konzentration.
4. Das Potentialfeld der Kristalloberfläche.
5. Der chemische Charakter der reagierenden Komponenten (d. h. Ion, Dipol oder neutrale Molekülverbindungen).

Die Adsorption von Aminosäuren und Eiweißkomponenten an Quarz ist von King (4), Ritchie und anderen (5) untersucht worden. King fand hier z. B. eine schwache Adsorption von Alanin und Arginin, dagegen wie erwähnt keine von Glycin.

Ritchie fand bei 37° C eine starke Adsorption einfacher Aminosäuren, was durch unsere Versuche weitgehend bestätigt wird.

Holt (6) hält die Wechselwirkung mit Eiweißkomponenten für unspezifisch, und das dürfte aufgrund der Dipolwechselwirkung auch zutreffen.

Serumproteine sind nach seinen Untersuchungen nicht wesentlich beteiligt, da sie in einem dynamischen Gleichgewicht mit der adsorbierenden Oberfläche stehen. Er hält daher die Adsorption von Proteinen aus Zellflüssigkeiten an die Quarzoberfläche in keiner Weise für bedeutungsvoll in Hinsicht auf das Silikoseproblem.

Nicht geklärt ist hierbei allerdings, inwieweit die Temperatur-Abhängigkeit, wie sie von Ritchie gefunden wurde, einen entscheidenden Einfluß ausübt.

Bezüglich der Aminozucker sowie Cholesterin, Zucker und Fettkomponenten kann eine Wechselwirkung mit der Quarzoberfläche aber z. Zt. nicht in Abrede gestellt werden. Eine bevorzugte Bindung von Glucosamin z. B. konnte in den vorstehenden Versuchen stets gefunden werden. Die anderen (Cholesterin und Fettkomponenten) waren in dieser Arbeit nicht Gegenstand der Untersuchung, konnten aber bereits in früheren Versuchen an Blut und Quarz (7) nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Um die spez. Wechselwirkung körpereigener Flüssigkeiten mit Quarz zu prüfen, wurde in Versuchen mit Speichel bei der chromatographischen Identifizierung der adsorbierten und anschließend vom Quarz abgelösten Speichelkomponenten neben einer unspezifischen Aminosäureadsorption eine bevorzugte Bindung von Glucosamin als Bestandteil der Mucopolysaccharide gefunden.

Schrifttum

1) Holzapfel, L. und W. Engel, Kolloid-Z. **119**, 3 (1950).
2) Dale, J. C. und E. J. King, Arch. Industr. Hyg. Occup. Med. **1933**, 7, S. 484—489.
3) Seifert, Z. Elektrochem. **56**, 331 (1952).
(4) Dale, I. C. und E. I. King, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. **7**, 484 (1953).
5) Holzapfel, L. und W. Engel, l. c., S. 5.
6) Holt und Bowcott, Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. **9**, 503—506 (1954).
7) Holzapfel, L., P. Fahrnlaender und W. Engel, Kolloid-Z. **115**, 137—142 (1949).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokio (Japan)

Über die künstlichen Regenkeime

Von Shigeto Yamaguchi

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. September 1955)

Sublimierung von Kadmiumbromid bei ca. 400° C an der Luft führt zur Bildung eines Aerosols. Dieses Aerosol läßt sich auf einer Drahtgaze auffangen, um so mittels eines Elektronenmikroskops betrachtet zu werden. In der Abb. finden sich sowohl hexagonale Blättchen als auch kugelförmige Teilchen. Die hexagonalen Blättchen liefern das in Abb. 2 wiedergegebene Mikrobeugungsbild. In Abb. 2 läuft das Einfallselektronenlicht annähernd parallel der C-Achse des pseudo-hexagonalen Kadmiumbromidkristalls. Die in Abb. 1 zu erkennenden kugelförmigen Teilchen ergeben dagegen kein deutliches Beugungsbild. Diese Teilchen nehmen beträchtlich an Zahl zu, wenn das Aerosol längere Zeit (ca. 30 min) der Luft ausgesetzt wird. Abb. 1 entspricht einem Aerosol, das ungefähr 5 min der Luft ausgesetzt worden ist.

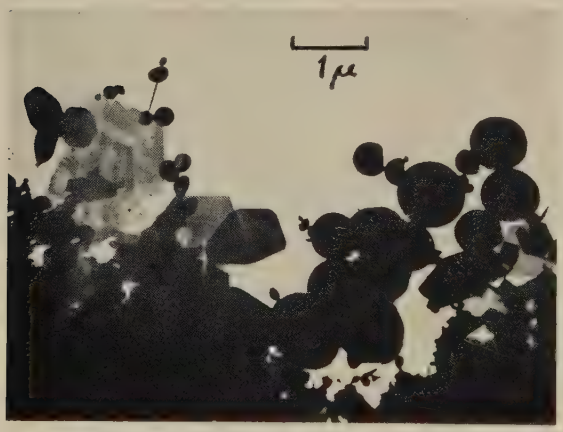


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Aerosols des Kadmiumbromids. Hier befinden sich hexagonale Blättchen und traubenartige Teilchen.

Aerosol von Kadmiumchlorid ließ sich in gleicher Weise wie Bromid herstellen. Dieses Aerosol entspricht der in Abb. 3 wiedergegebenen Aufnahme. Abb. 3 zeigt ähnliche traubenartige Teilchen wie Abb. 1. Der Vergleich von Abb. 3 und 2 erinnert daran, daß Kadmiumchlorid sich nicht nur hygroskopischer als Bromid verhält, sondern auch das japanische Klima ziemlich feucht ist. Die hexagonalen Blättchen der Kadmiumhalogenide absorbieren Wasserdampf an der Luft schon bei Zimmertemperatur und werden traubenartig. Die flüssigen Tropfen sind mit den Salzen gesättigt, so daß der Dampfdruck derselben sehr niedrig bleibt. Auswitterung dieser flüssigen Tropfen findet nicht einmal im Vakuum der Elektronenkamera statt. Die Tropfen wachsen aber an der feuchten Luft rasch. Dies erfolgt ohne Hydrolyse, insbesondere beim Bromidaerosol.

Auf diese Weise erkennt man, daß Kadmiumhalogenide eine Rolle als Regenkeime zu spielen vermögen. Da das Aerosol der Kadmiumhalogenide eine hexagonale Kristallstruktur aufweist, wäre es auch für Eisbildung geeignet. Unmöglich war es, ein Aerosol des gegen Erhitzung unbeständigen Kadmiumjodids auf dieselbe Weise wie bei Bromid und Chlorid zu bereiten.

Abb. 2. Elektronenbeugungsbild des dünnen Blättchens in Abb. 1. Der C-Achse des pseudo-hexagonalen $CdBr_2$-Kristalls läuft das Einfallslicht annähernd parallel.

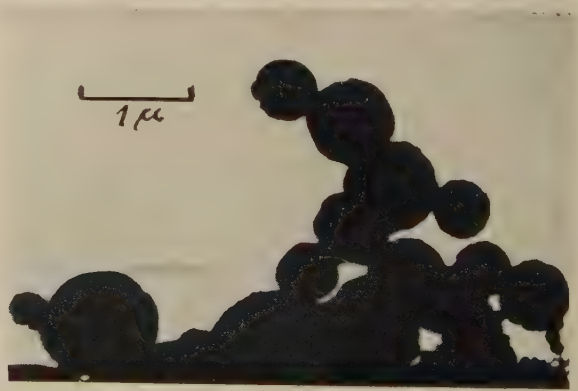


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Aerosols des Kadmiumchlorids. Hier befinden sich die traubenartigen Tropfen.

Bücherbesprechungen

Herman Mark zum 60. Geburtstag. (Journal of Polymer Science, Band XVI, April 1955). 602 Seiten. (New York 1955, Interscience Publishers, Inc.).

Anläßlich des 60. Geburtstages von H. Mark wurde der April-Band 1955 der Polymer Science als eine dicke, dem Jubilar gewidmete Ausgabe herausgebracht. Das Vorwort hierzu schrieb Sir Eric K. Rideal. In Proskauers und Dotys Hand lagen die Vorbereitungen. Autoren aus der ganzen Welt trugen mit insgesamt 39 Manuskripten bei. (Dazwischen nur ein deutsches von Freudenberg). Den Inhalt im einzelnen zu würdigen, führt hier zu weit.

H. Mark stellt wohl heute die markanteste Persönlichkeit unter all denen dar, deren Arbeitsfeld die Hochpolymeren sind. Sein Interesse für dieses Gebiet begann während der Zeit der Zusammenarbeit und Tätigkeit mit dem leider zu früh verstorbenen K. H. Meyer bei I. G.-Farben in Ludwigshafen. Es zeigt dieser umfangreiche Band die Wertschätzung und Anerkennung, die sein Wirken für dieses ebenso junge und fast ebenso rasch wie die Kernphysik sich entwickelnde Gebiet der Hochpolymeren allerseits erfährt. Die Herausgeber der Journal of Polymer Science sind zu diesem Band zu beglückwünschen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. Von P. Tust-Wuppertal-Vohwinkel. Teil III: Einblick in die organische Chemie. XVI, 348 Seiten mit 7 Abbildungen (Wiesbaden 1955, Franz Steiner Verlag) Preis: geb. DM 14,—.

Die organische Chemie wird unterteilt in drei „Hauptstücke", kettenförmige Verbindungen, isocyclische Verbindungen und heterocyclische Verbindungen. Letztere werden nur auf vier Seiten kurz entwickelt. Die Hauptstücke I und II sind in 39 Abschnitte unterteilt, in denen in sehr systematischer klarer Darstellung die bekannten einfacheren Verbindungsklassen geboten werden, die kettenförmigen Verbindungen bis zu den Nitrilen, Alkylaminen, Thioalkoholen und -Äthern, Nitroalkanen und Sulfosäuren, die isocyclischen Verbindungen bis zu den Sulfosäuren, Aminen, Diazo- und Azoverbindungen und den Chinonen.

Die Abschnitte über diese Stoffklassen sind ihrerseits aufgegliedert in die formelmäßige Entwicklung und Benennung der Verbindungsart, ihre Darstellungswege, physikalische und physiologische Eigenschaften, chemische Eigenschaften, Vorkommen und Verwendung, und zum Schluß wird je eine zusammenfassende Übersichtstafel gegeben, in der die Darstellungswege (allgemeine und besondere Verfahren), Reaktionen, Substitutionen usw. in einfacher Formelsprache noch einmal zusammengestellt sind.

Wesentliche Erkenntnisse und Begriffsbestimmungen sind durch besonderen Druck hervorgehoben. Äußere und innere Ausstattung sowie die übersichtliche Anordnung sind als ausgezeichnet zu bezeichnen.

Beim Lesen des Buches spürt man immer wieder die Auffassung des Verfassers, die auf S. 292 zum Ausdruck kommt: „Reaktionen kennen, das chemische Verhalten einer Stoffklasse kennen, das ist das Wichtigste, daneben nur das Beherrschen der Formeln der einfachsten Stoffe". Deshalb wird auch immer wieder auf das Denken in Funktionen, auf das Verhalten funktioneller Gruppen hingewiesen. Der gleichen Aufgabe, Reaktionen kennenzulernen, aber auch zur experimentellen Belegung des gebotenen Stoffes dienen die 214 an den zugehörigen Stellen angegebenen und gut ausgewählten Versuche, zu deren Ausführung allerdings oft experimentelle Erfahrung nötig ist. Schließlich gibt eine Aufgabensammlung (214 Aufgaben nebst vielen zahlenmäßigen Abwandlungen) dem Lernenden die Möglichkeit, seine Kenntnisse zu festigen und dem Lehrenden eine reiche Auswahl für Prüfungsarbeiten. Einfache Kenntnisse der Stöchiometrie werden vorausgesetzt.

Endlich sei vermerkt, daß die neuere Nomenklatur verwendet und auf Gefahren durch große Warnzeichen am Rande der Seiten eindringlich aufmerksam gemacht wird. Die Herkunft von Fremdworten wird in Anmerkungen ausführlich erklärt. Es fehlt auch nicht an Hinweisen auf frühere und spätere Kapitel, die das Verständnis und den Überblick wesentlich erleichtern.

Der gute Eindruck dieses Buches wird etwas getrübt durch die zu kurze Behandlung einiger auch für den Anfänger wichtiger Kapitel. So werden z. B. die Eiweißstoffe auf kaum mehr als einer Seite kurz gestreift, von der Zuckergewinnung nur die Saccharatbildung erwähnt, Stärke und Zellulose einschließlich der Kunstseide auf drei Seiten dargestellt und das Massenwirkungsgesetz auf einer Seite behandelt. Der Lernende kann aus diesen Abschnitten nicht viel gewinnen.

Die alleinige Angabe des Winkels für die Drehung der Polarisationsebene bei 2-Methyl-butanol-(1) auf S. 84 ist nicht ausreichend. Auch die Bemerkung auf S. 182 — Zellulose, z. B. in Form von Holz — sollte, da irreführend, eine Ergänzung erfahren.

Ferner wäre es zu begrüßen, wenn in einer späteren Auflage die Theorie der Elektronenbindung in einfacher Form dargestellt und zur Begründung des Verhaltens der einen oder anderen Verbindung herangezogen würde, zumal damit in Schulbüchern bereits begonnen wird (siehe z. B. Winderlich-Peter, Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten, T. II).

Trotz der genannten Mängel — sofern man diese als Mängel ansprechen kann — ist diese auf einfachster Grundlage gehaltene Einführung in die organische Chemie als gelungen zu bezeichnen, zumal sie merkbar aus der Praxis langer Unterrichtserfahrung entstanden ist. Auch die Tatsache, daß die beiden ersten Teile (Anorganische Chemie) bereits in 4. und 5. Auflage erschienen sind, spricht für den Wert des Buches, das offenbar für den Gebrauch an Fachschulen geschrieben ist. Es kann jedoch auch allen empfohlen werden, die sich etwas über das Schulwissen hinaus systematisch mit organischer Chemie befassen wollen. Außerdem können Lehrkräfte an höheren Schulen viele Anregungen daraus entnehmen.

B. Brendel (Bad Gandersheim)

Die chemische Affinität. Eine Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen. Von E. Wiberg-München. XII, 254 Seiten mit 36 Abbildungen (Berlin 1951, Walter de Gruyter & Co.) Preis: geb. DM 24,—.

Die Thermodynamik ist ein Gebiet, das von vielen nur als notwendiges Übel empfunden wird, und zwar nicht nur von reinen Chemikern. Tatsächlich ist es

ohne einigermaßen intensive Beschäftigung damit auch kaum möglich, die Schönheiten, besonders der modernen Zweige, zu empfinden. Das vorliegende Buch unternimmt einen Versuch, Chemikern das Gebiet nahezubringen, wobei der Nachdruck mehr auf der Notwendigkeit als auf dem Übel liegt. Insofern ist das Erscheinen der Monographie zu begrüßen, und man wird hoffen, daß sie zur Beschäftigung mit tiefergehenden Darstellungen anregen wird. Sollte dies erreicht werden, so wird man auch über einige Unzulänglichkeiten hinwegsehen.

W. Jost (Göttingen)

Reaktion in und an festen Stoffen (Anorganische u. allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band 2). Von K. Hauffe-Oslo. XI, 696 Seiten mit 427 Abbildungen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 78,—.

Mit diesem Buch ist dem Verfasser der Versuch gelungen, das ständig wachsende und an Bedeutung gewinnende Gebiet der Reaktionen in und an festen Körpern in klarer und leicht verständlicher Weise darzustellen.

Nach einem kurzen historischen Überblick werden die grundlegenden Erscheinungen, die für das Verständnis der Festkörperreaktionen notwendig sind, ausführlich behandelt.

Das Kapitel: Fehlordnungserscheinungen in ionen- und elektronenhalbleitenden Kristallen führt von den Fehlordnungsmodellen nach Frenkel und Schottky über die Theorie von Wagner-Schottky bis zur Berechnung der Fehlordnungsenergie in Ionenkristallen nach Jost und Mott.

Im nächsten Kapitel wird berichtet über Fehlordnung und elektrische Leitfähigkeit, Überführungsmessungen, Farbzentren und Thermokraftmessungen an Ionen- und Valenzkristallen im allgemeinen sowie für spezielle Beispiele.

Die Deutung der Chemisorption mittels der Schottky-Spenkeschen Randschichttheorie wird im nächsten Abschnitt besonders im Hinblick auf heterogene Katalyse eingehend abgehandelt.

Sehr umfangreich ist der Abschnitt über Diffusion in Festkörpern.

Im letzten Drittel des Buches wird schließlich an Hand von ausgewählten Beispielen der Mechanismus von Festkörperreaktionen diskutiert. Neben den Oxydationsreaktionen von Kupfer, Eisen, Zink, Nickel u. a. wird über die Zundervorgänge von Metallen mit Halogenen, Schwefel, Selen und Tellur berichtet. Die innere Oxydation von Metall-Legierungen ist durch einige Photographien sehr anschaulich belegt. Auch Anlaufvorgänge bei Vorhandensein elektrischer Felder werden eingehend behandelt.

In zwei weiteren Abschnitten werden schließlich u. a. die Bildung von Doppelsalzen, die Spinellbildung, der Umsetzungsmechanismus zwischen Oxyden und Salzen, der Mechanismus von Pulverreaktionen, die Reduktion von Kupferoxydul, Nickeloxyd, Eisenoxyd und die Röstung von Sulfiden besprochen.

Es ist erstaunlich, wie gut es dem Verfasser gelungen ist, durch geschickte Auswahl geeigneter Reaktionstypen die verwirrende Vielzahl bekannter Erscheinungen so einzuordnen und darzustellen, daß auch der Leser, der mit dem behandelten Gebiet nicht in direkter Verbindung steht, sich schnell und gründlich informieren kann. Wer jedoch auf dem Gebiet der Festkörperreaktionen tätig ist, wird an dem gut ausgestatteten Buch neben der eingehenden Behandlung der einzelnen Probleme auch im Hinblick auf angrenzende Gebiete von Physik und Chemie die sehr umfangreiche Literatursammlung zu schätzen wissen.

H.-Gg. Wagner (Göttingen)

Polymerisationskinetik. Von L. Küchler-Göttingen. VIII, 287 Seiten mit 44 Abbildungen und 31 Tabellen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,60.

Nach einem einleitenden Kapitel, das eine Übersicht über makromolekulare Stoffe, deren Bau und Entstehung, und in die Grundlagen der Reaktionskinetik gibt, folgt im 1. Teil die Behandlung der Polymerisationsreaktionen, im 2. die der Polykondensationsreaktionen. Als notwendiges Rüstzeug sind die Methoden der Mol.-Gewichtsbestimmung sowie der -Verteilungen ebenfalls zusammengestellt. Die Behandlung der eigentlichen Polymerisationskinetik in allen Details, Aufteilung in Keimbildung, Kettenwachstum, Kettenabbruch, Katalysatorwirkung, Kettenübertragung, Regler usw., erfolgt in so klarer Weise, daß sich auch der Außenstehende einen ausgezeichneten Überblick verschaffen kann. Polymerisation in heterogenen Systemen (Suspension und Emulsion) werden ebenso eingehend behandelt wie der Mechanismus der Mischpolymerisation. Die ausführlichen Literaturangaben sind ergänzt bis Ende 1950, allerdings, wie der Autor selbst angibt, ohne Hinzuziehung von Patenten und Fiat-Berichten. Die Literaturangabe ist trotzdem vollständig, wenngleich vielleicht prioritätsmäßig nicht ganz zuständig.

Das Buch ist für den Fachmann zum Nachschlagen, für den Nichtfachmann zum Einarbeiten in das Gebiet wärmstens zu empfehlen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Kolorimetrische Analyse. Von B. Lange, unter Mitwirkung von H. Hirschmüller und K. Menzel. 4. Auflage. XXIII, 395 Seiten mit 104 Abb. und 18 Tabellen. (Weinheim/Bergstr. 1952, Verlag Chemie) Preis: geb. DM 23,80.

Im analytischen Laboratorium ist das Buch von Lange ein längst unentbehrliches Hilfsmittel, da es einen sehr vollständigen Überblick über alle analytischen Verfahren gibt, die sich auf kolorimetrischem Wege durchführen lassen.

In der vorliegenden Auflage sind im allgemeinen Teil besonders die lichtelektrischen Verfahren und neue Apparate besprochen. Ganz kurz berührt wird auch die Ultrarotspektrometrie. Weiterhin sind Prüfungsmesser und Fluorometer erwähnt und lichtelektrische Titrier- und Betriebskontrollgeräte behandelt. Für eine genauere Fehlerabschätzung der Methoden wird man allerdings auf ausführlichere Werke zurückgreifen müssen.

Den Hauptwert des Buches stellen die Vorschriften und die Literatursammlung für die einzelnen kolorimetrischen Bestimmungsmethoden dar. Die Methodik der kolorimetrischen Analyse bringt es mit sich, daß in jedem Laboratorium für solche Bestimmungen Spezialerfahrungen gesammelt werden müssen, bei denen die vorhandenen Methoden nur als Richtlinien dienen können. Als Führer bei dieser Aufgabe kann das Lange sche Buch bestens empfohlen werden.

G. Scheibe (München)

Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Von G. Kortüm-Tübingen (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band 2). VIII, 458 Seiten mit 186 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Das bekannte Buch von Kortüm liegt nun in dritter Auflage und wesentlich veränderter und erweiterter Gestalt vor. In der Zeit seit der zweiten Auflage haben eine Menge moderner Methoden, insbesondere lichtelektrische, im Laboratorium des Chemikers und Physikochemikers mehr und mehr Eingang gefunden. Die Zahl der auf dem Markt angebotenen kompletten Geräte ist im Steigen begriffen. Neben den schon bisher häufig verwendeten Messungen an verdünnten Lösungen werden heute auch solche an festen Stoffen, an Pulvern und an Gasen im Laboratorium ausgeübt. Es besteht eine gewisse Gefahr, daß die käuflichen Apparate nicht immer zweckmäßig eingesetzt werden, bzw. daß Fehlermöglichkeiten nicht richtig erkannt werden. Hier sucht das Buch von Kortüm in vorbildlicher Weise zu helfen. Es behandelt jeweils die Grundprinzipien der verwendeten Methoden, seien es Absorptionsmessungen im Ultraviolett, im Ultrarot oder im sichtbaren Gebiet, und ermöglicht daher auch die Kritik, ob für den vorliegenden Fall eine komplizierte Apparatur nötig oder auch eine einfache improvisierte Apparatur verwendbar ist. Diese Anordnung des Buches macht es auch besonders für den Studierenden und den Wissenschaftler wertvoll. Jeder, der aus kolorimetrischen, photometrischen und spektralphotometrischen Messungen den höchsten Nutzeffekt erzielen will, wird das Buch mit großem Nutzen verwenden.

G. Scheibe (München)

Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. Von L. J. Bellamy-London. Übersetzt von W. Brügel-Ludwigshafen. XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. (Darmstadt 1955, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff) Preis: geb. DM 24,—

Bellamy hat die umfassendste Darstellung der Beziehungen zwischen Ultrarotspektrum und Molekülstruktur gegeben. Die deutsche Übersetzung des ursprünglich englischen Buches, die durch Abänderungen des Autors und Ergänzungen des Übersetzers sachlich auf den neuesten Stand gebracht ist, wird im deutschen Sprachgebiet durch die Darbietung des bereits sehr umfangreichen Materials der Ultrarotspektroskopie in der Muttersprache die Einarbeitung in dieses moderne Gebiet und die Übersicht über seine Möglichkeiten ohne Zweifel wesentlich erleichtern. Die Gliederung des Stoffes unter Berücksichtigung sowohl der chemischen Systematik wie einiger grundlegender Vorstellungen der Molekül schwingungsspektroskopie ist recht praktisch. Die einzelnen Abschnitte des Buches sind mit Literaturzitaten gut versehen. Es ist nicht übertrieben, wenn das vorliegende Buch als unentbehrlich bezeichnet wird für alle, die zur Aufklärung von Molekülstrukturen die Ultrarotspektroskopie heranziehen wollen.

H. Hoyer (Leverkusen)

The Solubility of Nonelectrolytes (Löslichkeit von Nichtelektrolyten). Von J. Hildebrand und R. L. Scott-Los Angeles. 3. Auflage. X, 488 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1950, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. Dollar 10.—.

Das vorliegende Buch, nunmehr die 3. Auflage, ist das Standardwerk auf diesem Gebiet. Gegenüber der vorangehenden konnte es vor allem durch Hinzunahme der neuen Erkenntnisse an Lösungen Hochpolymerer ergänzt werden, über die ebenso wie über Oberflächenphänomene und chemische Reaktionsgleichgewichte neue, erweiterte Kapitel eingeführt wurden. In der Zwischenzeit zur 2. Auflage erweiterten sich die Erkenntnisse über Dipolwechselwirkung, vor allem durch die Arbeiten von Onsager und Kirkwood. Ein Anhang stellt die verschiedenen Theorien für den „Kritischen Punkt" und das Verhalten in dessen unmittelbarer Nähe zusammen.

Für jeden, der sich mit Gemischen beschäftigt, bleibt das Buch ein unentbehrliches Nachschlagewerk.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Polyvinylpyrrolidon. Von W. Reppe-Ludwigshafen. (Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik" Nr. 66) 72 Seiten mit 12 Abbildungen (Weinheim/Bergstr. 1954, Verlag Chemie GmbH). Preis: kart. DM 9,80.

Das Bändchen gehört zur Reihe der Monographien, die der Verlag der Chemie im Anschluß an die Zeitschriften „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik" seit längerem herausgibt.

Polyvinylpyrrolidon ist insbesondere durch seine Anwendung als Blutplasmaersatzmittel (unter dem Namen „Periston" von den Farbenfabriken Bayer und „Kollidon" von der Badischen Anilin & Sodafabrik in den Handel gebracht) bekannt geworden. Nach dem zweiten Weltkrieg hat es sich rasch unter verschiedensten Namen zu gleichen Zwecken im Ausland eingeführt. Die Substanz selbst wurde vom Autor im Verlauf seiner bekannten Arbeiten über katalytische Hochdrucksynthese des Acetylens erstmalig gewonnen und zusammen mit H. Weese in die Medizin eingeführt. Durch das Bändchen besteht nun endlich auch in der deutschen Literatur eine Möglichkeit zur Orientierung über diesen interessanten Stoff: Entwicklungsgeschichte, Syntheseverfahren, physikalische und chemische Eigenschaften, analytische Bestimmung, Anwendung in Textil- und Kunststofftechnik und in einem besonders umfangreichen sechsten Abschnitt die medizinische Seite sind Inhalt der Schrift. Eine sehr vollständige Literatursammlung mit insgesamt 283 Zitaten bildet den Abschluß. Für diese Monographie wird die Fachwelt dem Autor sehr dankbar sein.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Degradation of Vinyl Polymers (Abbau von Vinyl-Polymeren). Von H. H. G. Jellinek-Brooklyn, N. Y. VI, 329 Seiten mit mehreren Abbildungen. (New York 1955, Academic Press Publishers) Preis: geb. Dollar 8.50.

Es ist verständlich, daß die Chemiker der Erforschung der Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen, also der Synthese makromolekularer Verbindungen, ein größeres Interesse entgegenbringen als dem Studium der Abbauvorgänge, wie sie u. a. unter dem Einfluß von Licht, Sauerstoff und höheren Temperaturen an Hochmolekularen beobachtet werden können. Das kommt schon darin zum Ausdruck, daß das Schrifttum, das den Fortschritten auf dem Gebiete der Kinetik der Polymerisation und Polykondensation gewidmet ist, weit umfangreicher ist als die Literatur über den Abbau makromolekularer Stoffe. Tatsächlich dürfte diese Materie, deren Erforschung besonders für die Beurteilung der Anwendungsbedingungen der Hochpolymeren von so großer Bedeutung ist, indessen auch bei der Aufklärung der speziellen chemischen Konstitution von Kettenmolekülen eine Rolle spielt, erst in neuerer Zeit zunehmende und eingehendere wissenschaftliche Bearbeitung gefunden, inzwischen aber einen Wissensstand erreicht haben, der es rechtfertigt, die bislang erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse in einer Monographie zusammenzustellen und zur Diskussion zu stellen.

Das vorliegende Buch, geschrieben von einem Autor, der sich mit der Aufklärung von Abbaureak-

tionen bei Hochmolekularen selber experimentell beschäftigt hat, ist nach Ansicht des Ref. die erste monographische Darstellung. dieses Gebietes, beschränkt sich aber darauf, in seinem speziellen Teil alles über den Abbau von Vinyl-Polymeren bislang erarbeitete Tatsachenmaterial zu behandeln.

Die Monographie zerfällt in 4 Kapitel: 1. Formale mathematische Behandlung von Abbauvorgängen (Formal Mathematical Theories of Degradation), 2. Abbau der reinen Polymeren im Vakuum (Bulk Degradation in Vacuo), 3. Abbau in Lösung und oxydativer Abbau (Degradation in Solution and Oxidative Degradation), 4. Mechanischer Abbau sowie Abbau unter der Einwirkung von Ultraschall (Mechanical and Ultrasonic Degradation). In einem Anhang wird abschließend eine Anzahl jüngst erschienener und einschlägiger Veröffentlichungen referiert.

Für den Chemiker dürften besonders die Kapitel 2 und 3 von Interesse sein. Sie bilden den mehr chemischen Teil der Abhandlung. Die an den einzelnen Vinyl-Polymeren beobachteten Abbauvorgänge werden mit allen Einzelheiten beschrieben und unter Berücksichtigung der jeweils gefundenen kinetischen Zusammenhänge möglich erscheinender Reaktionsmechanismen diskutiert. Recht eingehend wird auch der oxydative Abbau behandelt; die entwickelten theoretischen Vorstellungen werden erörtert und die in diesem Zusammenhang sehr wesentlichen Experimentaluntersuchungen von E. H. Farmer und Mitarbeitern gewürdigt.

Man hat den Eindruck, als ob der Autor sich angesichts der schwierigen und in Entwicklung begriffenen Materie im allgemeinen mit der Zusammenfassung der gemachten Erfahrungen begnügen möchte. Umso mehr aber regt sein Buch auch zum Denken an und wird daher dem aufmerksamen Leser mancherlei Anregungen zu weiteren Forschungsarbeiten vermitteln. Es wäre gut gewesen, wenn die einzelnen Kapitel mit einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse beschlossen worden wären, die das Wesentliche nochmals hervorheben.

W. Scheele (Hannover)

The Mathematical Theory of Plasticity (Die mathematische Theorie der Plastizität). Von D. Hill-Bristol. X, 354 Seiten mit 90 Abbildungen (London 1950, Oxford University Press). Preis: geb. 42 s.

Der Begriff „Plastizität" ist in dem vorliegenden Buch nicht im Sinne einer grundsätzlichen Auseinandersetzung im prinzipiellen rheologischen Sinn gedacht, vielmehr handelt es sich im wesentlichen um mathematische Untersuchungen bei der plastischen Verformung von festen Substanzen, insbesondere bei Metallen. Wohl werden hierbei wichtige Begriffe wie „Fließgrenze", „Verfestigung" etc. notwendigerweise zu Beginn zusammengestellt. Jedoch sind die Abschnitte 3—6 von den allgemeinen Theorien an über die Lösung plastisch-elastischer Probleme bis zur Theorie der Gleitlinienfelder im Hinblick auf die spätere Anwendung zur Metallverformung formuliert. Hinsichtlich der mathematischen Anforderungen ist das Buch notwendigerweise nicht ganz einfach. Einige behandelte Beispiele lassen dies verstehen: Es wird der Tiefziehprozeß, die Verhältnisse bei spanabhebender Bearbeitung (Drehen und Hobeln, das Walzen von Blechen) im einzelnen behandelt.

Wenn man bedenkt, wie heute neben Herausstellung der Unterschiede häufig auch schon Parallelen im Verhalten Hochpolymerer mit den Metallen gegenüber Verformungsprozessen gezogen werden, nur daß insbesondere die Zeitfaktoren eine andere Größenordnung haben und damit eine andere Anpassung bei der Verformung hinsichtlich der zeitlichen Führung wesentlich wird, so können auch für den Bearbeiter mechanischer Eigenschaften Hochpolymerer wichtige Anregungen auf diesem umfassend beschriebenen Buch entnommen werden.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Physik der festen Körper, Teil I und II. Herausgegeben von G. Joos-München. Teil I: 288 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Teil II: 235 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Band 8 und 9 = Fiat Review of German Science, deutsche Ausgabe). (Wiesbaden 1947 und 1948, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung). Preis: Teil I brosch. DM 10,—, Teil II brosch. DM 10,—.

Die Herausgabe der Fiat Reviews verfolgte die Absicht, einen Gesamtbericht über die wissenschaftlichen Arbeiten während der Kriegsjahre in Deutschland zu vermitteln. Für den vorliegenden Band 8, Physik der festen Körper, konnte der Herausgeber Prof. Dr. G. Joos eine ganze Reihe namhafter Mitarbeiter gewinnen, die die einzelnen Abschnitte bearbeiteten. Das in zwei Teilbänden erschienene Werk gibt in 6 Kapiteln (Struktur — mechanische Eigenschaften — Thermodynamik — magnetische Eigenschaften und Optik der festen Körper) in sehr kurzgefaßter Darstellung ein umfassendes und innerhalb der Einzelabschnitte in logischer Reihenfolge angeordnetes Bild der im genannten Zeitraum durchgeführten Untersuchungen und bringt in Fußnoten die zugehörigen Literaturzitate.

Die Festkörperphysik hat in den Nachkriegsjahren eine rasche und weitverzweigte Entwicklung genommen. Umsomehr ist es zu begrüßen, daß eine Zusammenfassung der in Deutschland durchgeführten Untersuchungen auf diesem Gebiete bis zum Jahre 1946 vorliegt. Jedem, der sich für die Entwicklung der heutigen Vorstellungen in der Festkörperphysik oder in einem Teilgebiet derselben interessiert oder der aus einem anderen Grunde auf die „ältere" Literatur zurückgreifen muß, wird dieser Band ein nützlicher und willkommener Führer sein.

A. Schmillen (Gießen)

Biophysical Research Methods (Untersuchungsmethoden der Biophysik). Von Fred M. Uber-San Diego, Calif. 668 Seiten mit zahlr. Abb. (New York-London 1950, Interscience Publisher, Inc.). Preis: geb. $ 9.50.

Dem Physiker, ebenso dem physikalische Methoden verwendenden Biologen, der sich der Erforschung biologischer Vorgänge widmet, mögen die Methoden, die hierbei angewandt werden, nicht so geläufig sein wie dem Physiko-Chemiker oder etwa dem Kolloidchemiker, die der Materie vielfach näher stehen. Dies mag erklären, weshalb es der Herausgeber des Buches unternommen hat, eine Zusammenstellung von Meßmethoden zu bringen, die zum Teil anderswo verhältnismäßig leicht zugänglich sind. Zum anderen Teil sind jedoch spezifisch biologische Methoden aufgeführt, so daß das Ganze ein für den Biophysiker sicher sehr handliches Kompendium seines Handwerkzeuges darstellt. So enthält das Buch von verschiedenen Fachleuten bearbeitete Kapitel, wie osmotische Messungen, Zentrifugierung, Viskositätsmessungen, Temperaturmessungen, Kalorimetrische Messungen, Ausfrieren und Gefriertrocknen, bioelektrische Messungen, Elektrophorese, Ultraschall, spezielle Mikroskopie, Elektronen-

mikroskopie, Spektren, Röntgenstrahlen und Bestrahlung, Elektronen und α-Teilchen, stabile und radioaktive Isotope als Tracer sowie ein Kapitel, wie man vermeidet, fruchtlose Experimente anzustellen.

Meist findet man ausgezeichnete Anleitungen über die Versuchstechnik und Anwendungsmethoden, vielfach auch knappe und klare Darstellungen der theoretischen Grundlagen. Literaturangaben der angelsächsischen Literatur sind in großer Menge vorhanden, von der deutschen Literatur sind meist nur ältere Arbeiten berücksichtigt.

Für die an der Physik und physikalischen Chemie der Lebensvorgänge Interessierten ein empfehlenswertes Buch!

J. Stauff (Frankfurt/M.)

Deformation and Flow in Biological Systems (Deformations- und Fließverhalten in biologischen Systemen). Von A. Frey-Wyssling-Zürich. XII. 552 Seiten mit zahlr. Abbildungen. (Amsterdam 1952, North Holland Publishing Company) Preis: geb hfl 38.—.

Experimentelle und theoretische Behandlung von Deformations- und Fließverhalten, sofern es nicht den beiden simplen Idealfällen des Newtonschen Fließens und der Hookeschen Elastizität entspricht, ist schon normalerweise kompliziert. In biologischen Systemen aber liegt nicht nur fast ausschließlich dieses komplizierte rheologische Verhalten vor, vielmehr kommt hinzu, daß Deformationen und Fließerscheinungen (Strömungen) auf Grund unbekannter Ursachen in der lebenden Materie stattfinden, Bewegungen die beim Tode erlöschen. Diese Strömungen müssen also mit Vorgängen gekoppelt sein, die das Leben als solches bedingen.

Es ist ein sehr mutiges und dankenswertes Unterfangen, zumindestens das heute bekannte Material über dieses außerordentlich interessante und dabei so komplizierte Gebiet zusammenzustellen, und man darf zugleich sagen, daß dieses Unterfangen ausgezeichnet geglückt ist. Man darf naturgemäß keine mathematischen Formulierungen erwarten, wenngleich diese in Einzelfällen (Strömung in „elastischen" Kapillaren) vorliegen. Man muß ferner berücksichtigen, daß auch meßtechnisch größte Schwierigkeiten vorliegen; denn das Charakteristische für biologische Systeme verschwindet mit dem Absterben, und in vielen, insbesondere den einfachsten Fällen muß man mit der lebenden Materie in mikroskopischen Dimensionen und ohne wesentlichen Eingriff experimentieren.

Schon bei Betrachtung der Eigenschaften des Protoplasmas benötigt man zur Beschreibung Begriffe wie Thixotropie, Dilatans, Taktoid und Coacervat. Das sind Bezeichnungen für Zustände, die noch heute keineswegs exakt faßbar und erklärbar sind. Bei der Rheologie der Muskeln zeigt sich, daß das einfache Entropiemodell mit hochpolymeren Elektrolyten keineswegs ausreicht, wenngleich die durch dieses Modell gegebenen Vorgänge mitspielen können. Auch der Wachstumsprozeß ist ein Fließprozeß, bei dem vor allem das spiralige Wachstum ein Rätsel bleibt. Ein besonders interessantes Beispiel für die auftretenden Komplikationen ist die Erklärung des Aufsteigens des Wassers in höheren Pflanzen (Bäumen): Verschiedenste Theorien, angefangen von der osmotischen, wurden aufgestellt und mußten verworfen werden. Noch heute ist nicht geklärt, wieso in hohen Bäumen die starke Aufwärtsströmung des Wassers von der Natur zustande gebracht wird.

Der Inhalt des Buches, dessen einzelne Abschnitte von ersten Fachleuten geschrieben wurden, ist außerordentlich instruktiv und fesselnd, besonders auch für denjenigen, der sich mit rheologischen Erscheinungen an gewöhnlicher Materie und an Hochpolymeren beschäftigt. Es zeigt sich, wie wir noch viel zu wenig wissen, wie aber andererseits und für alle möglichen Punkte die Begriffe, die wir bei der toten Materie gewonnen haben, auch bei den biologischen Systemen wieder ins Spiel kommen. So ist der vorliegende Band in der Reihe der Monographien „Deformation and Flow" trotz seiner notwendig unmathematischen Fassung besonders interessant.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Blutgerinnungsfaktoren. Von E. Deutsch-Wien. (Einzeldarstellungen aus dem Gesamtgebiet der Biochemie, Band 1, herausgegeben von O. Hoffmann-Ostenhoff-Wien) X, 298 Seiten mit 35 Abb. und 32 Tabellen (Wien 1955, Verlag Franz Deuticke) Preis: geb. DM 42,—.

Die einzelnen Gerinnungsfaktoren werden nach ihren derzeit bekannten physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften im Rahmen des erweiterten Morawitzschen Gerinnungsschemas abgehandelt, körperfremde Stoffe mit Beziehung zur Blutgerinnung wie die Antikoagulantien, bakterielle und tierische Fermente an sinngemäßer Stelle oder am Schluß des Buches besprochen. Die jeweiligen Bestimmungsmethoden werden der ausführlichen Besprechung der Grundlagen im Kleindruck angeschlossen, wobei der Autor fast überall eigene, teils in Wien, teils bei Seegers in Detroit gemachte Erfahrungen heranziehen konnte. Dabei treten allerdings einige Grundschwierigkeiten einer derzeitigen Darstellungen der Blutgerinnungsfaktoren in Erscheinung, die Deutsch durchaus erkannt und mit geschickter Diktion abgeschwächt hat: Ein größerer Teil unserer Kenntnisse beruht auf Funktionsprüfungen in mehr oder minder gut definierten Gerinnungssystemen; über einige neue Wirk- und Hemmstoffe der sogenannten Vorphase sind zum Teil nur die Ergebnisse einiger Mischversuche mit verschiedenen Patientenplasmen bekannt; auch die bisher reinsten Präparate, über die Deutsch gerade bei Seegers verfügen konnte, sind noch durch andere gerinnungsaktive Substanzen verunreinigt; dazu kommt gerade bei der Blutgerinnung das Dornengestrüpp der persönlichen Nomenklatur, heute zwar schon durch Synonymatabellen vereinfacht, aber — wie der Verfasser mit Recht betont — wegen der verschiedenen Methoden und Substanzen der einzelnen Autoren nicht einfach mit Gleichheitszeichen zusammenzufassen.

Eine übersichtliche Tabelle gibt am Schluß des Buches die physikalisch-chemischen Konstanten der einzelnen Gerinnungsfaktoren an. Die Ausfüllung der zahlreichen leeren Felder wird in künftigen Auflagen den Fortschritt gesicherten Wissens anzeigen. Mit 298 Seiten und 1663 Literaturstellen (bis einschließlich 1954) gibt die Monographie allen, die sich mit der Blutgerinnung beschäftigen, einen sorgfältig abgewogenen Überblick über ein im Fluß befindliches Gebiet — wahrscheinlich den derzeit besten. Von anderen neueren Werken dieses Themas stehen bei Biggs und McFarlane (Blood coagulation and its disorders, Oxford 1953) sowie bei De Nicola (La Diagnosi dei Difetti di Coagulazione, Pavia 1954) klinisch-diagnostische Probleme im Vordergrund, während bei Tocantins (The coagulation of blood, New York 1955) ausschließlich methodische Beiträge zahlreicher Verfasser zusammengestellt sind. Gross (Marburg/Lahn)

Verteilungsverfahren im Laboratorium. Von E. Hecker-Tübingen. (Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik' Nr. 67) 229 Seiten mit 89 Abbildungen und 74 Tabellen. (Weinheim 1954, Verlag Chemie) Preis: kart. DM 19,—.

Erstmalig im wissenschaftlichen Schrifttum wird hier eine umfassende Darstellung der Theorie und Praxis des multiplikativen Verteilungsverfahrens gegeben. Die Monographie gliedert sich in 3 Teile. Im ersten Teil werden Apparaturen und Verfahren der multiplikativen Verteilung bis zu den seltensten Varianten beschrieben. Ein besonderes Verdienst des Verfassers ist die Schaffung einer klaren und handlichen Terminologie der verschiedenen Verfahren und Arbeitsgänge. In Teil II hat der Autor mit großer Sorgfalt auch die entlegensten Daten über bereits bekannte Trennungen zusammengetragen und diskutiert, so daß für praktisch alle Stoffklassen ein zuverlässiger Führer für die Wahl des geeigneten Lösungsmittels und des richtigen Verfahrens vorliegt. Der dritte Teil bringt Rechenhilfen. Hier ist wieder die Klarheit zu rühmen, mit welcher das formelmäßige Rüstzeug auch dem mit mathematischen Gedankengängen und Operationen weniger Vertrauten zur Benützung bereitgestellt wird. Das Buch hat eine 525 Literaturstellen umfassende Bibliographie, ein sehr sorgfältig bearbeitetes Sachregister und einen ausführlichen Tabellenanhang. In diesem ist besonders verdienstvoll die Tafel der $\log \frac{n+1-r}{r}$ Werte für bis zu 96-stufige Verteilungen, sowie eine umfassende Lösungsmitteltabelle mit Angabe der Mischbarkeiten.

Der Ref. glaubt, daß der Nutzen dieser Monographie noch allgemeiner sein könnte, wenn etwas mehr auf die große Zahl derjenigen Rücksicht genommen wäre, welche mit dem neuen Verfahren noch nicht selbst zu arbeiten Gelegenheit hatten, wie Biologen, biologisch orientierte Mediziner und länger in der Praxis stehende Chemiker, welche sich über die Anwendbarkeit des Verfahrens für ihre Probleme rasch orientieren möchten. In einem einführenden Kapitel könnte der Autor die Leistungsfähigkeit und Grenzen des Verfahrens darstellen und für die Entscheidung über den zu treibenden apparativen und arbeitsmäßigen Aufwand Ratschläge geben. Nicht, daß diese Dinge nicht an ihrem Orte mit aller wünschenswerten Deutlichkeit abgehandelt werden, aber der mit der Materie noch nicht Vertraute wird das zu allererst für ihn Wichtige nicht leicht zwischen Tabellen und mathematischen Deduktionen finden: Er sieht den Wald vor lauter Bäumen nicht.

Für den Chemiker, welcher sich in Forschung oder Praxis mit der multiplikativen Verteilung zu befassen hat, ist diese von Information strotzende Monographie ein schlechthin unentbehrliches und nie im Stich lassendes Vademecum. Der Betriebschemiker findet wertvolle Anregungen für den verfahrenstechnischen Einsatz der multiplikativen Verteilung.

Druck und Ausstattung des Buches sind über jedes Lob erhaben.

N. Grubhofer (Heidelberg)

Statistical Methods for Chemical Experimentation (Statistische Methoden in der chemischen Forschung) Von W. L. Gore-New York. XI, 210 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1952, Interscience Publishers, Inc.) Preis: geb. Dollar 3.50.

Der Verlag Interscience Publishers beginnt mit dem vorliegenden Buch eine Serie kleiner Bände unter der Bezeichnung „Interscience manuals", die für den Praktiker kurze Anweisungen zur Anwendung mathematischer oder experimenteller Methoden auf gewisse Probleme technischer und wissenschaftlicher Art geben sollen. Der Verf. hat bei der Firma du Pont de Nemours Gelegenheit in großem Maßstab gehabt, in dem Behandelten selbst praktische Erfahrung zu sammeln.

Anwendung von Statistik und Wahrscheinlichkeit zur Kontrolle von Massenproduktion, Wirtschaftlichkeit und Güte der Produkte ist etwas ganz anderes als die Behandlung der Wahrscheinlichkeitstheorie. Keines der normalen Bücher gibt eine passende Beschreibung, wie die vorhandenen Kenntnisse über den Stand der Experimente auf chemische Untersuchungen angewandt werden können, um diese wirksamer zu gestalten und zu Fabrikationsverbesserungen auszunutzen. Die Anleitung geht von vornherein ins Praktische mit der Angabe von Details hinsichtlich Auswerteformeln und Anlage von Tabellen, jeweils illustriert durch entsprechende Beispiele. Für viele Versuche, wie sie gerade auch in der Technik der Kunststoffe, der Katalyse und des Ausprobierens von Rezepten im Zusammenhang mit dem Einfluß auf eine technische Eigenschaft, beim Auswerten von Häufigkeitsverteilungen (Fasern, Festigkeitsversuche) oder der Aufdeckung von Korrelationen vorkommen, wird der Praktiker aus diesem Büchlein gute Anregungen entnehmen können.

Man kann auf die Weiterführung dieser Sammlung, dessen 2. Band „Fasermikroskopie" lautet, gespannt sein.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Von S. Koller-Mainz. 3. Auflage. VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. (Darmstadt 1953, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff) Preis: geb. DM 18,—.

Die mathematische Statistik hat seit etwa 1920 in aller Welt immer breitere Bedeutung für alle Forschungslaboratorien erhalten. Diese Entwicklung ist in Deutschland in eigenartiger Weise behindert gewesen, und bis heute ist unser Rückstand nicht aufgeholt. Namentlich zur Beurteilung der Ergebnisse biologischer Großversuche, die mit Rücksicht auf Vegetationsperioden oder Generationenfolgen nicht zu rasch wiederholt werden können oder — wie in der Pharmakologie — die Versuchstiere vernichten oder jedenfalls ausschalten und dabei u. U. recht beträchtliche Kosten machen, ist eine statistisch begründete Planung vor dem Versuch und eine mathematisch-statistisch wohldurchdachte Auswertung nach ihm dringend erforderlich. Das zeichnet sich auch für gewisse Versuche im Bereich der Chemie ab, in denen etwa das Zustandekommen gewisser Makromoleküle den Aufbau langer Ketten unter statistischen Gesichtspunkten beurteilen läßt. Aber auch für zahlreiche Probleme der chemischen Praxis ergeben sich immer neue Notwendigkeiten zur Anwendung statistischer Hilfsmittel. Auf diesem Gebiete werden die Kollerschen Tafeln ein höchst wertvolles Werkzeug bieten, welches erlaubt, ohne mühsame Rechnungen in wiederkehrenden Normfällen rasch auf Grund von geschickt konstruierten Netztafeln (sog. Nomogrammen) zu Einsichten vorzudringen, wie das vorliegende Versuchsmaterial statistisch zu beurteilen sei. Das Werk enthält eine kurze Einführung und zu jeder Tafel eine ganz auf die Praxis der Verwendung abgestellte Gebrauchsanweisung. Es ist von einem gründlichen Kenner des Gebiets gestaltet und vom Verlag vorbildlich ausgestattet.

E. Ullrich (Gießen)

The Structural Chemistry of Proteins (Die Strukturchemie der Proteine). Von H. D. Springall-North Staffordshire. X, 376 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (London 1954, Butterworth Scientific Publications), Preis: geb. 45 s.

Das umfangreiche Gebiet der Proteine wurde bisher unter chemischen, physikalisch-chemischen, biologischen und medizinischen Gesichtspunkten abgehandelt. Strukturfragen wurden dabei aus Mangel an ausreichenden Kenntnissen nur am Rande berücksichtigt.

Springall bringt als erster ein selbständiges Werk über Strukturchemie heraus. Sein Buch entspringt dem allgemeinen Bedürfnis, über die in jüngster Zeit erarbeiteten neuen Erkenntnisse über die Zusammensetzung und die räumliche Anordnung von Polypeptidketten informiert zu werden. Es enthält vier Hauptabschnitte. Zuerst wird die Peptidsynthese behandelt. Es folgen zwei Kapitel über Linear- und Sphäroproteine, in denen die wesentlichsten neuen Ergebnisse der röntgenoptischen Analyse gebracht werden. Sie bilden bekanntlich die Grundlage der Strukturmodelle von Pauling, der das Vorwort für das Buch schrieb. Der letzte Abschnitt hat den Titel: „Analytische Chemie der Proteine und Aminosäuren" und enthält die wichtigsten Beiträge zum Eiweiß-Strukturproblem, die sich aus der Chromatographie, Ionophorese, Gegenstromverteilung von Aminosäuren und aus der Endgruppenbestimmung in Peptidketten ableiten lassen.

Dem interessanten Buch, das die neuste einschlägige Literatur bringt, kommt eine übersichtliche Darstellungsweise und eine straffe Konzentration auf das Wesentliche sehr zugute.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Human Biochemistry (Biochemie des Menschen). Von I. S. Kleiner-New York. 4. Auflage. 746 Seiten mit 93 z. T. farbigen Abbildungen. (St. Louis 1954, The C. V. Mosby Company). Preis: geb. Dollar 7.50.

In Anbetracht der Fülle des Stoffes verlangt man von einem Lehrbuch der Biochemie eine auf das Wesentliche konzentrierte und möglichst übersichtlich gegliederte Darstellung. Die im Abstand von insgesamt 9 Jahren nun zum vierten Male erfolgte Neuauflage der „Human Biochemistry" von J. S. Kleiner erfüllt diese Forderung in vorbildlicher Weise.

Darüber hinaus stellt der Leser mit Befriedigung fest, daß auch wichtige neuste Forschungsergebnisse berücksichtigt sind, was freilich eine völlige Umarbeitung einiger Kapitel wie das über die Blutgerinnung, die Enzyme, die physiologische Oxydation, den Cholesterinstoffwechsel, die Transmethylierung und den Mechanismus der Insulinwirkung erforderlich machte.

Im Ganzen werden 25 Kapitel abgehandelt, die in der üblichen Weise nach chemischen und funktionellen Gesichtspunkten zusammengestellt werden. Ein einleitender Abschnitt wird der physikalischen Chemie, insbesondere ihrer Methodik gewidmet. In ihm kommen die optischen Verfahren etwas zu kurz. Im Kapitel über Proteine vermißt man eine Berücksichtigung mindestens eines der Paulingschen Strukturmodelle für Peptidketten.

Sehr begrüßenswert ist die fachliche Überarbeitung wesentlicher Abschnitte durch namhafte Spezialisten und die jedem Kapitel angefügte reichliche Bibliographie.

Der Studierende, der in erster Linie angesprochen wird, findet sich in dem neuaufgelegten Lehrbuch von Kleiner schnell zurecht, wozu die zahlreichen Abbildungen wesentlich beitragen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

The Proteins, Vol. II, Part B (Die Proteine, Band 2, Teil B) Herausgegeben von H. Neurath-Washington und K. Bailey-Cambridge. IX, 755 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1954, Academic Press, Inc.). Ohne Preisangabe.

Mit dem Erscheinen des Teiles B des zweiten Bandes ist die 1. Auflage des vierteiligen Werkes innerhalb von nur zwei Jahren zum Abschluß gelangt. Den Herausgebern wie auch den übrigen, mit ausgezeichneten Fachreferaten beteiligten Autoren gebührt Dank und Anerkennung, ein umfassendes Standardwerk für das gesamte Proteingebiet in so kurzer Zeit zusammengestellt zu haben.

Im letzten Band berichtet W. L. Hughes — Johns Hopkins University, Baltimore — über den neusten Stand der Plasmaproteinforschung, anschließend W. C. Boyd — University School of Medicine, Boston — über die immunbiologisch aktiven Proteine. In zwei aufschlußreichen Abhandlungen werden anschließend von J. C. Kendrew und von K. Bailey — beide University of Cambridge — die Strukturproteine, und zwar die Vertreter der Fibroin-Keratin-Kollagengruppe und die Muskelproteine getrennt abgehandelt. Die proteolytisch aktiven Proteine sind der Gegenstand des nächsten, aus der Feder von N. M. Green — University of Sheffield — und H. Neurath — University of Washington — stammenden Übersichtsreferats. Der Band schließt mit dem 26. Kapitel des Gesamtwerkes, das H. Tarver — University of California, Berkeley — der Peptid- und Proteinsynthese (in vitro und in vivo) widmet.

Die nun vollständig vorliegenden „Proteine" von Neurath und Bailey sind die modernste und übersichtlichste Informationsquelle auf dem Eiweißgebiet. Es ist kaum denkbar, ohne sie auszukommen, wenn man die Absicht hat, sich wissenschaftlich mit Proteinen zu befassen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Audubert, R.-Paris: **Les Ions en Solution I: Equilibres électrochimiques.** II, 170 Seiten mit 53 Abbildungen (Paris 1955, Presses Universitaires de France) Preis: brosch. ffr. 1200,—.

Audubert, R.-Paris: **Les Ions en Solution II: Cinétique electrochimique.** S. 171—328 mit 54 Abbildungen (Paris 1955, Presses Universitaires de France) Preis: brosch. ffr. 1400.—.

Darmois, G.-Paris: **Le Corps Solide.** II, 234 Seiten mit 105 Abbildungen (Paris 1955, Presses Universitaires de France) Preis: brosch. ffr. 1200.—.

Stuart, H. A.-Mainz (Herausgeber): **Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen** (Die Physik der Hochpolymeren, Band 3) XVI, 693 Seiten mit 370 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag) Preis: geb. DM 83,—.

Winkler, H. G. F.-Marburg/Lahn: **Struktur und Eigenschaften der Kristalle.** Eine Einführung in die geometrische, chemische und physikalische Kristallkunde. 2. Auflage. VIII, 314 Seiten mit 111 Abbildungen, 2 Tafeln und 82 Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Springer-Verlag) Preis: geb. DM 29,60.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Schultz-Grunow, F.-Aachen, **Neuere Ergebnisse und Verfahren der Rheologie** (VDI-Z. **97**, 409. 1955). (8 S.)

Für den Übergangsbereich zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand, das sog. Fließgebiet, wurden unter Zugrundelegung der einfachen Scherbewegung verschiedene Fließformeln aufgestellt und zur qualitativen Kennzeichnung des Fließverhaltens verwendet. Bei der Mannigfaltigkeit der Fließerscheinungen ist es aber nötig, wirkliche Stoffkonstanten zu ermitteln, ohne daß eine hypothetische Fließformel vorausgesetzt wird. Mit diesen Konstanten lassen sich Kennzahlen aufstellen, die es möglich machen, den Anwendungsbereich von Viskosimetern abzugrenzen und insbesondere anhand von Modellversuchen das dimensionslose Widerstandsgesetz einer rheologischen Flüssigkeit in technischen Apparaten bei vorwiegender Scherbewegung herzuleiten.

F. Peters (Hagen).

b) Physikalische Chemie

Dobry, A.-Paris, **La Notion d'Activité dans les Solutions Colloidales. II. L'Activité et la Pression Osmotique** (Der Begriff der Aktivität in kolloiden Lösungen. II. Die Aktivität und der osmotische Druck). (J. Chim. Phys. **52**, 447, 1955) (5 S.)

Die beiden hauptsächlichen Erscheinungen in kolloiden Lösungen in Gegenwart einer halbdurchlässigen Wand sind das Verteilungsgleichgewicht der (diffundierenden Ionen beiderseits der Membran (Donnan-Gleichgewicht) und der osmotische Druck. In der vorliegenden Arbeit wird die Rolle der Ionenaktivitäten für die Berechnung solcher Systeme untersucht und an Lösungen mineralischer Kolloide (kolloides Eisen- und Thoriumhydroxyd) nachgewiesen, daß das Donnan-Gleichgewicht exakt gilt, wenn man nicht, wie es häufig geschieht, die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt. Die Bestimmung des osmotischen Druckes dieser Lösungen zeigt einen bemerkenswerten Hammersten-Effekt auf (der gemessene osmotische Druck ist kleiner als der mit Hilfe der Ionenaktivitäten errechnete). Wenn die Aktivitäten aller Ionen und die Molekulargewichte bekannt sind, kann der osmotische Druck theoretisch ermittelt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Cheng, P. Y. u. H. K. Schachman-Berkeley, **The Effekt of Pressure on Sedimentation, and Compressibility Measurements in the Ultracentrifuge** (Der Druckeinfluß auf Sedimentation und Kompressibilitäts-Messungen in der Ultra-Zentrifuge). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1948, 1955). (3¾ S.)

Bei der Untersuchung von Polystyrol-Latexteilchen in einem Lösungsmittel von ungefähr gleicher Dichte war festzustellen, daß die Dichteänderung des Lösungsmittels innerhalb der Zelle groß genug war, um ein Schweben der Teilchen im Hochdruckteil der Zelle zu verursachen, während diejenigen im oberen Abschnitte der Zelle sedimentierten. So konnten daher die Grenzen für Sedimentation und Schweben gleichzeitig festgestellt werden und die Wanderungsgeschwindigkeit für jede einzelne Grenze war zu messen. Die Flotationsgeschwindigkeit der Teilchen in einer D_2O/H_2O-Mischung war jedoch viel geringer als Überlegungen auf der Basis von Größe und Dichte der Teilchen und der Kompressibilität des Lösungsmittel erwarten ließen. Aus dem Unterschied zwischen beobachteten und erwarteten Flotationsgeschwindigkeiten wurde der Kompressibilitätskoeffizient der Teilchen berechnet. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit anderen Kompressibilitätsdaten für festes Polystyrol. Auch andere Abschnitte der Analysenbilder, in denen ein bedeutender Druckeffekt festzustellen ist, werden diskutiert. Die Anwendung der Ultrazentrifuge für Kompressibilitätsmessungen an Substanzen wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, C. W. u. A. L. Jones-Aberystwyth, **The Precipitation of Silver Chloride from Aqueous Solutions. Part 2. — Kinetics of Growth of Seed Crystals** (Die Fällung von Silberchlorid aus wäßrigen Lösungen. Teil 2. Kinetik des Impfkristall-Wachstums). (Trans. Far. Soc. **51**, 812, 1955). (6 S.)

Innerhalb eines eingeschränkten Konzentrationsintervalles können übersättigte Lösungen von Silberchlorid hergestellt werden, ohne daß Keimbildung eintritt. Das Wachstum von Silberchlorid-Impfkristallen wurde in solchen Lösungen bei 25° C konduktometrisch bei verschiedenen $[Ag^+]/[Cl^-]$-Verhältnissen untersucht. Es ist keine Induktionsperiode festzustellen; die Wachstumsgeschwindigkeit ist proportional der gesamten Kristalloberfläche und folgt dem Geschwindigkeitsgesetz für die 2. Ordnung.

Für die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser wurden bei 25° C $1{,}334 \times 10^{-5}$ Mol/l, und als Löslichkeitsprodukt (Ionenstärke null) $1{,}765 \times 10^{-10}$ ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, C. W. u. G. H. Nancollas-Aberystwyth, **The Precipitation of Silver Chloride from Aqueous Solutions. — Part 3. — Temperature Coefficients of Growth and Solution** (Die Fällung von Silberchlorid aus wäßrigen Lösungen. — Teil 3. — Temperaturkoeffizienten von Wachstum und Lösung). (Trans. Far. Soc. **51**, 818, 1955). (5½ S.)

Die Wachstumsgeschwindigkeit von gealterten Silberchlorid-Impfkristallen in übersättigten Lösungen und die Geschwindigkeit ihrer Auflösung in Wasser wurden konduktometrisch bei 15,25° und 35° C bestimmt. Der Temperaturkoeffizient für die Kristallisation beträgt eins, und der Koeffizient für den Fall der Auflösung führt zu einem Wert von 15,4 kcal für die Lösungswärme des Silberchlorids. Wachstums-Versuche bei nicht-äquivalenten anfänglichen Konzentrationen der Silber- und Chloridionen stützen die Annahme einer adsorbierten hydratisierten monomolekularen Schicht auf der wachsenden Kristallfläche.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davies, C. W. u. G. H. Nancollas-Aberystwyth, **The Precipitation of Silver Chloride from Aqueous Solutions. — Part 4. — The Influence of Foreign Ions** (Die Fällung von Silberchlorid aus wäßrigen Lösungen — Teil 4. — Der Einfluß von Fremdionen). (Trans. Far. Soc. **51**, 823 ,1955). (6½ S.)

Es wurde der Einfluß von Fremdionen auf die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit von Silberchlorid-Impfkristallen untersucht. Eosin-Kalium bringt das Wachsen zum Stillstand und verzögert auch die Auflösung. Die anderen geprüften Substanzen zeigten keinerlei Einfluß auf die Wiederauflösung und verzögern, ohne es allerdings aufzuhalten, das Wachsen. Die Auswertung der Ergebnisse läßt vermuten, daß bei hohen Konzentrationen der Einfluß in jedem Fall die Kristallisationsgeschwindigkeit auf die Hälfte verringert. In Lösungen, in denen das $[Ag^+]/[Cl^-]$-Verhältnis ungleich eins ist, werden die Ergebnisse merklich vom Ladungsvorzeichen der adsorbierten Ionenart beeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krigbaum, W. R. und P. J. Flory-Ithaca, N. Y., USA, **Statistische Mechanik verdünnter hochpolymerer Lösungen. IV. Veränderung des osmotischen 2. Koeffizienten mit dem Molekulargewicht.** (J. Am. Chem. Soc. **75,** 1775, 1953). (10 S.)

An Fraktionen von Polyisobutylen in Cyclohexan (I) und Polystyrol in Benzol (II) wurden die zweiten osmotischen Koeffizienten entsprechend den Gleichungen $(\pi/c) = RT\,(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \ldots)$ (Gl. 1) bzw. $(\pi/c) = (\pi/c)_0\,[1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \ldots]$ (Gl. 2) ermittelt. Die Ermittlung von Γ_2 erfolgte durch Beschränkung der Gl. 2 auf 3 Glieder unter Annahme der Beziehung $\Gamma_3 = g\,\Gamma_2^2$. Der Koeffizient A_2 in Gl. 1 ergibt sich zu Γ_2/M. Für g liefert die Theorie unter Annahme starrer Kugelgestalt der Makromoleküle den Wert 5/8, während die beste Wiedergabe der Experimente mit g = 1/4 erzielt wurde. Die Theorie liefert ferner eine Beziehung zwischen dem zweiten Koeffizienten und dem Molekulargewicht von der Form $\log \Gamma_2 = a + b \log M$ bzw. $\log RTA_2 = a'—b' \log M$, die experimentell grundsätzlich bestätigt wurde. Außerdem sagt die Theorie einen Anstieg des zweiten Koeffizienten mit steigender Polydispersität der gelösten Substanz voraus, ein Effekt, der durch Messung von Fraktionsgemischen ebenfalls experimentell bestätigt wurde.

H. Corte (Mannheim)

Shultz, A. R. und P. J. Flory-Ithaca, N. Y., USA., **Phasengleichgewichte in Systemen Polymer-Lösungsmittel. II. Thermodynamische Wechselwirkungsparameter aus Daten der kritischen Mischbarkeit.** (J. Am. Chem. Soc. **75,** 3888, 1953). (4¾ S.)

Die Entmischungstemperatur eines Systems Polymer-Lösungsmittel hängt von der Konzentration ab. Die Kurve durchläuft ein Maximum, das als kritische Mischungstemperatur T_c bezeichnet wird. Sie hängt vom Polymerisationsgrad, genauer: vom Verhältnis der Molvolumina der Komponenten, x, gemäß der Gleichung

$$1/T_c = (1/\Theta_{ij})\,[1 + (1/\Psi_{ij})\,(1/x^{1/2} + 1/2x)]\;\text{ab}.$$

Darin ist Θ_{ij}, die kritische Mischungstemperatur bei unendlichem Molekulargewicht des Polymeren, mit der Verdünnungswärme, Ψ_{ij} dagegen mit dem Beitrag der Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn zur Verdünnungsentropie verknüpft. Beide Größen lassen sich durch Auftragung von $1/T_c$ gegen den x-Term der vorstehenden Gleichung ermitteln. Resultate von 15 Systemen, darunter 5 mit Polystyrol als Polymerem, werden mitgeteilt. Der Vergleich mit einer früher angegebenen Theorie (J. Chem. Phys. **12,** 425, 1944) zeigt gewisse Abweichungen, die auf Nahordnungseffekten beruhen, wie sie auch an niedermolekularen binären Mischungen nachgewiesen werden. H. Corte (Mannheim)

Schurz, J.-Oberbruch, **Einige Bemerkungen zur Strukturviskosität verdünnter Lösungen makromolekularer Substanzen.** (Makromolekulare Chem. **10,** 194, 1953). (7¾ S.)

Der Abfall der Viskosität hochmolekularer Lösungen bei steigendem Strömungsgradienten wird durch Eigenschaften der Moleküle (Effekt 1) und durch Wechselwirkungen der Moleküle (Effekt 2) verursacht. Der Effekt 2 ist vor allem bei sehr geringen Strömungsgradienten vorherrschend und dem Betrage nach größer als der Effekt 1. Da die Wechselwirkungen jedoch weniger interessieren als die Moleküleigenschaften, wird vorgeschlagen, den Effekt 2 bei der Extrapolation von Viskositätsmessungen auf den Strömungsgradienten G = Null zu vernachlässigen, d. h. die η/G-Kurve entsprechend dem linearen Verlauf bei mittleren G-Werten (200—2000 sec^{-1}) auf G = O zu extrapolieren. Benutzt man die so erhaltenen η_o-Werte zur Extrapolation der η_{sp}/c—c Kurven auf c = O, dann erhält man Viskositätszahlen mit einem kleineren Fehler, als wenn man die direkt gemessenen η_{sp}/c-Werte ohne Berücksichtigung der durch die Konzentrationsänderung verursachten Variation des Strömungsgradienten benutzt.

H. Corte (Mannheim)

Schulz, G. V.-Mainz, **Über die Verdünnungsentropie der Lösungen von Fadenmolekülen.** (Makromol. Chem. **11,** 97, 1953). (14 S.)

Aus Messungen des osmotischen Druckes in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur werden für zwei Hochpolymere (Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester) in je 10 Lösungsmitteln die Virialkoeffizienten sowie die Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie gemessen. Der erste Virialkoeffizient hängt nur vom Molekulargewicht ab. Zwischen dem 2. und 3. Virialkoeffizienten wurde kein gesetzmäßiger Zusammenhang gefunden. Der 2. Virialkoeffizient wird mit Hilfe der thermodynamischen Funktionen in einen Entropie- und einen Energieterm zerlegt. Der Entropieterm variiert für die verschiedenen Lösungsmittel relativ wenig. Er liegt bei den hier untersuchten Polymerisationsgraden (für Polystyrol z. B. P = 238—580) etwa um den Faktor 5—10 niedriger als der aus der Theorie der athermischen Lösungen gewonnene 2. Virialkoeffizient B_{ath}. Bei niedrigeren Molekulargewichten wird jedoch die Differenz geringer, wie die Zunahme des 2. Virialkoeffizienten mit abnehmendem Molekulargewicht zeigt. Für Polystyrol wird etwa bei P = 10, d. h. im Bereich der Länge des statistischen Fadenelementes, der 2. Virialkoeffizient nahezu gleich B_{ath}, sodaß hier der Anschluß an die Theorie der athermischen Lösungen gegeben ist.

H. Corte (Mannheim)

Miller, S. L.-Pasadena, **Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions** (Die Entstehung einiger organischer Verbindungen unter möglichst primitiven Bedingungen auf der Erde). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2351, 1955). (11 S.)

Eine Mischung aus Methan, Ammoniak, Wasserdampf und Wasserstoff, wie sie möglicherweise die Erdatmosphäre in sehr frühen Entwicklungszeitaltern bildete, wurde Funken- und stillen Entladungen während Zeiträumen von etwa einer Woche ausgesetzt, um festzustellen, welche organische Verbindungen dabei entstanden. Einzelheiten der Apparatur und die Gründe für ihre Konstruktion werden

angegeben. Bei der Analyse der Restgase wurden Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Stickstoff und dazu die ursprünglichen Verbindungen festgestellt. Es wurde daneben eine rote Substanz gefunden, die anscheinend Spurenmetalle enthält, ferner gelbe Produkte, wahrscheinlich Polymere, mit sauren, basischen und amphoteren Eigenschaften. Die letzteren konnten durch Ionen-Austauscher getrennt werden. Aminosäuren wurden chromatographisch auf Dowex 50 nachgewiesen und Säuren auf Silica. Glykokoll, d,l-Alanin, β-Alanin, Sarcosin, d,l-α Amino-n-Buttersäure und α-Aminobuttersäure wurden durch Papierchromatographie identifiziert, sowie durch Bestimmung der Schmelzpunkte ihrer Derivate. Wesentliche Mengen einiger nicht-identifizierter Aminosäuren und kleine Anteile von etwa 25 weiteren Aminosäuren entstanden, während Glykol-, d,l-Milch-, Ameisen-, Essig- und Propionsäure die Hauptbestandteile der sauren Fraktion bildeten. Die quantitative Bestimmung dieser Substanzen wurde durchgeführt und die Ergebnisse sind aufgeführt. Es besteht der Verdacht, daß Polyhydroxy-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung außerdem vorliegen. Blausäure und Aldehyde sind direkte Produkte der Entladung. Obwohl der Beweis nur unvollkommen erbracht werden konnte, scheint die Synthese der Hydroxy- und Amino-Säuren über die Hydroxy- und Amino-Nitrile in der Lösung zu erfolgen. Die Beziehung dieser Experimente zur Entstehung der Erde und zum Ursprung des Lebens wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pauling, L.-Pasadena, **Moderne Strukturchemie,** Nobel-Vortrag Dez. 1954 (Angew. Chem. **67,** 241, 1955). (4 S.)

Die historische Entwicklung der Strukturchemie organischer Verbindungen wird dargelegt, wobei auch die entsprechenden Fortschritte der anorganischen Chemie gestreift werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baker, M. C., P. A. Lyons u. S. J. Singer-New Haven, **Velocity Ultracentrifugation and Diffusion of Silicotungstic Acid** (Geschwindigkeits-Ultrazentrifugierung und Diffusion bei Kieselwolframsäure). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2011, 1955). (2 S.)

Das Sedimentations- und Diffusions-Verhalten von Kiesel-12-Wolframsäure, $H_4SiW_{12}0_{40} \cdot x\,H_2O$ wurde untersucht, wobei sich innerhalb der Fehlergrenzen das korrekte Molekulargewicht aus der Svedberg-Gleichung ergab. Damit wurde die Svedberg-Gleichung dem bisher schärfsten experimentellen Test unterworfen. Die erzielten Ergebnisse, im Verein mit der Ableitung der Gleichung aus der irreversiblen Thermodynamik, sind in der Lage, ihre allgemeine Gültigkeit für die Bestimmung von Molekulargewichten in Lösungen zu bekräftigen.

Kiesel-Wolframsäure und verwandte Substanzen sind auch brauchbar zur Eichung anderer Molekulargewichtsbestimmungsmethoden (wie z. B. Lichtstreuung), wie auch als Modellsubstanzen für die Untersuchung verschiedener Probleme des hydrodynamischen Verhaltens von Molekülen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Raynaud, H. und W. J. Pouradier-Paris, **Étude de la précipitation des mélanges d'iodure et de bromure d'argent** (Untersuchung der Fällung von Mischungen aus Silberbromid und -jodid). (J. Chim. Phys. **52,** 133, 1955). (8 S.)

Im Zusammenhang mit der Herstellung von photographischen Emulsionen werden die Umwandlungen untersucht, die der Niederschlag, der sich aus einer Mischung von Bromid und Jodid bei allmählicher Zugabe von Silbernitratlösung abscheidet, erfährt. Die ersten, jodidreichen Kriställchen sind hexagonal, die letzten, bromidreichen kubisch-flächenzentriert.

Die durch Einlaufenlassen von Jodid-Bromid-Lösungen in angesäuerte Silbernitratlösung erhaltenen Niederschläge wurden bei 70° C „gealtert" und dann auf Veränderungen von Dichte, Reflexionsspektrum und Doppelbrechung mit der Zusammensetzung untersucht. Das Ergebnis ist folgendes: Von 0—4% Bromidgehalt entstehen hexagonale Mischkristalle, von 4—58% treten hexagonale und kubische gesättigte Mischkristalle nebeneinander auf und von 58 bis 100% liegen nur kubisch-flächenzentrierte Mischkristalle vor.

Röntgenographische Messungen sind vorgesehen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Gaudin, A. M.-Cambridge/Mass., **Comminution as a Chemical Reaction** (Zerkleinerung als chemische Reaktion). (Mining. Engin. **7,** 561, 1955). (1²/₃ S.)

Das Zerreißen einer kovalenten Bindung in einem Kristallgitter, die Trennung von elektrostatisch gebundenen Gitternachbarn werden wie auch umgekehrt die Herstellung solcher Bindungen als ein „chemischer Vorgang" definiert. Solcher umschließt damit Chemosorption, gewisse Formen von Destillation, Kondensation, Schmelzen, Lösen. Bei metallischer Bindung ist das dem Wesen nach unrealisierbar. An frischen Bruchflächen von Pulverkörnchen müssen demnach die neuen Grenzflächenatome, im ersten Augenblick der Bildung einem „freien Radikal" der organischen Chemie vergleichbar, in Fällen von Kristallen heteropolarer oder kovalenter Bindung, was bei Molekelgittern, Ketten- und Schichtgittern nicht der Fall sein kann, äußerst reaktiv sein, und diese Aktivität ist äußerst lokalisiert. Im Vakuum kann die Absättigung nur durch Zusammenfügung von Teilchen erfolgen; aber mangels „fit" kann das nur in atomistischer Größenordnung erfolgen. Hier ergibt sich vielleicht die Ableitung eines Schwellenwerts der Größe von Teilchen in zerriebenen Pulvern! — In jeder anderen Atmosphäre ist sofortige Adsorption von H^+ oder $(OH)^-$ bzw. (H_2O)-Dipolen wahrscheinlichstes Ereignis — vgl. Vorgänge des Pulverns unter Wasser, aber jedes andere Ion irgendwie auch zulässig (Flotation, Pulvermaschinen). Verf. sieht in der Verfolgung dieses Grundgedankens wenig ausgeschöpfte wichtige Folgerungen für die chemische und metallurgische Technik.

(Ref. macht auf bereits erfolgte Anwendungen aufmerksam: das Gebiet der Epitaxie, Untersuchungen von v. Engelhardt über Schleifhärte von Mineralien in verschiedenen Medien. Vgl. auch gerade in dieser Zeitschrift: Ref. über Quarzoberflächen).

H. Seifert (Münster i. W.)

Seifert, H.-Münster, **Über einige neue Fälle von Epitaxie und ihre allgemeine Bedeutung.** (Z. Elektrochem., **59,** 409, 1955). (2¹/₂ S.)

Die bereits angezeigten orientierten Aufwachsungen von Glycin und anderen Aminosäuren, sowie von einfachen Peptiden auf Quarz geben Anlaß zu allgemeineren Betrachtungen. Am wenigsten ge-

zwungen erscheint Vf. die Annahme, daß die Verknüpfung zwischen Unterlage und Sublimat durch Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, von einem H der Aminogruppe zum Sauerstoff des Quarzes. Die gleiche Bindung hält nach Pauling ja auch die Glycin-Moleküle im Kristall zusammen: Kettenbildung über $[COO]^-$ zu $[NH_3]^+$, Verklammerung zu Netzen und zum Gerüst.

Eine nennenswerte Keimbildungsarbeit scheint für die Aufwachsung nicht erforderlich zu sein. Daher sollte eine strukturgelenkte spezifische Adsorption schon nahe am Gleichgewicht möglich sein, und diese kann sich leicht der Beobachtung entziehen, falls der Keim in einem vielleicht ungünstigem Milieu nicht auswachsen kann. Das könnte erklären, warum derartige Aufwachsungen auf Quarz bisher nicht, solche heteropolarer Substanzen erst bei hohen Temperaturen beobachtet werden.

Niedere Aminosäuren mit asymmetrischem C-Atom (Alanin, Oxyprolin) zeigen auf R- und L-Quarz die gleiche orientierte Aufwachsung. Das ist erklärlich aus der „geringen Asymmetrie" der Quarzoberfläche. Diese Beobachtung scheint ein wesentlicher Einwand gegen die Bernalsche Hypothese der Entstehung der Protamine.

Die angeführten orientierten Aufwachsungen sind Beispiele von Grenzflächenreaktionen zwischen anorganischer und organischer Materie. Derartige spezifische Grenzflächenreaktionen können eine Umstellung von Reaktionsnormen des biologischen Geschehens bewirken. Es ist daraus insbesondere eine Theorie für den Kausalnexus der Silikose entwickelt worden. Hierher gehörige Versuche mit Proteinen sind im Gange.

H. Seifert (Münster i. W.)

f) Biologie und Medizin

Finean, J. B. und P. F. Millington-Birmingham, **Low Angle X-Ray Diffraction Study of the Polymorphic Forms of Synthetic $\alpha:\beta$ and $\alpha:\alpha'$-Kephalins and α-:β-Lecithins** (Untersuchung der Kleinwinkel-Röntgenstrahlbeugung der polymorphen Formen synthetischer α, β- und α,α'-Kephaline sowie α,β-Lecithine). (Trans. Faraday Soc. **51,** 1008, 1955). (7 S.)

Von jeder der drei in der Überschrift genannten Phosphatidarten wurde eine homologe Reihe, und zwar die Dilauryl-, Dimyristyl-, Dipalmityl- und Distearylverbindung, untersucht. Es traten drei Modifikationen auf, die in der Reihenfolge zunehmender Temperatur mit A, B und C bezeichnet werden. Aus der Änderung des Abstandes zwischen den Ebenen der bimolekularen Schichten mit der Kettenlänge werden die geometrischen Anordnungsmöglichkeiten abgeleitet. In der A- und B-Form werden senkrecht zu den Schichtebenen stehende, in der C-Form geneigte Kohlenwasserstoffketten angenommen. Die A- und B-Form unterscheiden sich in der Anordnung der Endgruppen. Die Bildung der C-Form bei höherer Temperatur wird unter der Annahme diskutiert, daß mit zunehmender Temperatur der Einfluß der van der Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten kleiner und die Wirkung der interionischen Kräfte an den Endgruppen größer wird.

H. Lange (Düsseldorf)

Schmidt-Matthiesen, H.-Mannheim, **Die Bedeutung der Homogenatviskosität für das Ausmaß der Gewebsatmung in Warburg-Apparaturen.** (Naturwiss. **42,** 468, 1955). (1/2 S.)

Neben der üblichen Beachtung von p_H, Ionenmilieu, Pufferkapazität, eingesetzter Gewebemenge, Temperatur und Schüttelfrequenz muß in Sonderfällen auch die Viskosität des Homogenats berücksichtigt werden, welche von einem bestimmten Wert an den O_2-Verbrauch entscheidend herabsetzt. Der Effekt rührt nicht nur von erschwerter Durchmischung des Homogenats her, daneben spielen wohl diffusionsmechanische Faktoren mit. Auch höhere Einsätze an Gewebe können die Homogenate stärker viskos machen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Heyndrickx, G. V. und A. de Vleeschauwer-Gent, **Elektrophoretische Untersuchungen des menschlichen Blutserums in verschiedenen Pufferlösungen.** (Recueil **74,** 579, 1955). (7 S.)

Elektrophoresen nach Tiselius werden in 5 verschiedenen Puffergemischen erprobt, von denen zwei als beste herausgestellt werden, nämlich eine Modifikation des Verfahrens nach Michaelis (Vorschlag Wiedemann, Schweiz. Med. Woch. **76,** 241, 1946) und eine hier vorgeschlagene Modifikation der Mischung von Longworth, dessen Veronalpuffer mit NaCl versetzt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sanz, M. C. und T. Brechbühler-Genf, **Potentiometrische Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten.** (Recueil **74,** 530, 1955). (6 1/2 S.)

Zur Bestimmung weniger γ bei Vorkommen auch von Protein dient die nach Bau und Handhabung beschriebene Ultramikroburette, die sich wegen geringer Kosten, leichter Säuberbarkeit, kurzer Dauer des Titrierens und schnellen Wechsels der zum Titrieren benutzten Lösungen und wegen Fehlens von Hähnen und Schmiermittel empfiehlt, zumal ein gewöhnliches Pontentiometer (Empfindlichkeit 2 mV) benutzt wird. Die Reproduzierbarkeit ist gut, und dem Serum zugefügtes Chlorid wird restlos wieder erfaßt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rosenmund, H.-Zürich, **Potentiometrische Chloridbestimmung im Blutserum, Liquor cerebrospinalis und im Urin.** (Recueil **74,** 537, 1955). (6 S.)

Den gewöhnlichen Chloridtitrationen wird das potentiometrische Titrieren als Argentometrie der Cl-Ionen im nativen Untersuchungsmaterial wegen seiner Genauigkeit und rationellen Ausführbarkeit (nur 3 Min.) vorgezogen. Voraussetzung ist die Verwendung einer zweckmäßigen Apparatur mit geeignetem Röhrenvoltmeter; Eiweiße stören die Titration mit n/100 $AgNO_3$ nicht. Die durch den Potentialsprung angezeigte Beendigung der Titration ist das Prinzip des Verfahrens. Die Indikatorelektrode muß chemisch reines Silber sein, der in die Flüssigkeit tauchende Teil des Drahtes darf nicht gelötet sein, der nicht-eintauchende wird mit Polyäthylen überzogen, die Bezugselektrode besteht aus Hg-Mercurosulfat mit gesättigter Kaliumsulfatlösung. Rasche Ausführung der Bestimmung wird durch Durchmischen, etwa nach dem Magnetrührerprinzip, erreicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beck, G. und G. Spengler-Bern, **Die photometrische Percuprimetrie von normalen und pathologischen Serumproteinen.** (Recueil **74,** 543, 1955). (7 1/2 S.)

Von Kaliumcupri-3-perjodat oder -Tellurat abgebaute Proteine ergeben in alkalischer Lösung nach

Sprengung der Peptidbindungen Formiat und Säureamide. Wegen der Unterschiede der Peptidbindungen in ihren Reduktionspotentialen reagieren sie mit dem dreiwertigen Cu verschieden schnell, deswegen wird die Oxydation der Proteine in zeitlichen Stufen photometriert. Die dabei erhaltene Kurve (das Percuprigramm) ergibt kennzeichnende Unterschiede für die Globuline beispielsweise bei Carcinomen und deren Vorstadien, Wirkung von Röntgenbestrahlung, Tuberkulose oder vielen andern pathologischen Abweichungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Geyer, R. P., F. R. Olsen, S. B. Andrus, W. R. Waddell und F. J. Stare-Boston, **Preparation of Fat Emulsions for Intravenous Alimentation** (Herstellung von Fettemulsionen für intravenöse Nahrungszuführung). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **32**, 365, 1955). (5½ S.)

Die Fettemulsionen werden in einer genau beschriebenen Homogenisiermaschine unter Stickstoffatmosphäre hergestellt und anschließend im Autoklaven sterilisiert. Sie enthalten 10—15% Fett. Zur Stabilisierung der Emulsionen dienen entweder natürliche Phosphatide oder synthetische Emulgatoren, und zwar partielle Ester von Polyglycerin mit Ölsäure oder Polyäther aus Äthylen- und Propylenoxyd. Der durchschnittliche Tröpfchendurchmesser soll 0,5 μ oder weniger betragen. Die Emulsionen werden vor ihrer klinischen Anwendung auf Sterilität und in ausgedehnten Tierversuchen auf ihre physiologische Verträglichkeit geprüft.

H. Lange (Düsseldorf)

Grant, N. H. u. K. C. Robbins-Chicago, **A New Pancreatic Proteinase** (Eine neue Pankreas-Proteinase). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2027, 1955). (1 S.)

Eine an anderer Stelle bisher nicht beschriebene Proteinase wurde in Schweine-Pankreas gefunden. Ihr allgemeines Verhalten kann nicht Trypsin oder Chymotrypsin zugeschrieben werden. Die nur teilweise gereinigte Substanz zeigt beträchtlich stärkere hydrolytische Aktivität als kristallines Trypsin oder α-Chymotrypsin gegenüber Proteinsubstraten. Weitere charakteristische Eigenschaften des Pankrins sind: Inhibition erfolgt durch DFP und Serum. Das Enzym bringt Milch zum Gerinnen, aber nicht Plasma in Citrat auf jeder Basis, wenn man Trypsin zum Vergleich heranzieht (gleiche Mengen, proteolytische oder Tsame-Einheiten). Seine Aktivität hinsichtlich der Spaltung von ATEE ist anscheinend weniger empfindlich gegen β-Phenyl-propionat als die Esterase-Aktivität von α-Chymotrypsin. Sein pH-Optimum liegt annähernd bei 8,5. Einzelheiten über Reinigung und Substrat-Spezifität sollen später berichtet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B.-Houston, Texas, **Further Studies on Characterization of Human Serum Albumin by Means of Optical Rotation** (Weitere Untersuchungen über die Charakterisierung von menschlichen Serum-Albuminen mittels optischer Rotation). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2289, 1955). (4 S.)

Menschliches Serum-Albumin wurde aus 50 individuellen Blutproben nach Cohns Methode Nr. 10 isoliert und die optische Rotation der einzelnen Albumin-Fraktionen bestimmt. Dabei wurden erhebliche Unterschiede festgestellt zwischen den verschiedenen Albumin-Arten hinsichtlich der Rotation, wie auch der pH-Abhängigkeit der spezifischen Rotation. In vielen Fällen zeigten Albumine, die von Krebskranken gewonnen waren, etwas geringere optische Aktivität als die entsprechenden Proteine von Gesunden bzw. solchen Personen ohne bösartige Krankheiten. In besonderen Fällen zeigten diejenigen Albumin-Fraktionen, die aus dem Blute von Tumor-Befallenen stammten, sehr geringe Werte der optischen Rotation. Sedimentationsdiagramme sämtlicher Albuminproben, einschließlich denen mit der geringsten optischen Rotation, wiesen nur schwache Spitzen auf. Papierelektrophorese offenbarte kleine Mengen von α- und γ-Globulinen in den Albuminfraktionen. Chemische Untersuchungen ließen erkennen, daß die optische Aktivität zum wesentlichen Teil von der Gegenwart von Glykoproteinen abhängt, aber trotzdem genügt diese nicht allein zur Erklärung. Die Albumine selbst scheinen in den verschiedenen individuellen Fällen Unterschiede aufzuweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hellmann, N. N., H. M. Tsuchiya, S. P. Rogovin, D. L. Lamberts, R. Tobin, C. A. Glass, C. S. Stringer, R. W. Jackson und F. R. Senti, **Controlled Enzymatic Synthesis of Dextran. Conditions for Producing Clinically suitable Molecular Weight** (Gesteuerte enzymatische Dextransynthese. Die Bedingungen, um ein klinisch verwertbares Molekulargewicht zu erzielen). (Ind. Eng. Chem. **47**, 1593, 1955). (5⅓ S.)

Die Synthese von Dextran kann so gesteuert werden, daß das Molekulargewicht der Dextranprodukte in dem Bereich zwischen 25 000—200 000 liegt; ein Bereich, der für klinische Zwecke — Auffüllen des Plasmavolumens — am günstigsten ist. Das Molekulargewicht wird durch die Konzentration des Enzyms, der Sucrose und des „primers" beeinflußt. Dextran von niedrigem Molekulargewicht erhält man mit Maltose als „primer". Nimmt das Molekulargewicht des „primers" zu, so wächst auch das Molekulargewicht des erhaltenen Dextrans. Um ein Dextran in der Größenordnung 75 000 ± 25 000 zu bekommen, muß der „primer" ein Molekulargewicht von 15—20 000 haben. Die Konzentration des letzteren beträgt dabei 2% und das Reaktionsgemisch wird mit Methanol in einem Konzentrationsbereich von 42—50% auffraktioniert. Es sind zwei Fraktionierungszyclen notwendig. Die Reaktionstemperatur muß bei 15° C liegen, die Sucrosekonzentration in der Ausgangsmischung ist 10% und das Enzym (Dextransucrase) ist mit 20 Einheiten/ml vorhanden. Letzteres wird aus LEUCONOSTOC-MESENTEROIDES NRRL B 512 gewonnen. Die „primer" erhält man durch Fraktionierung einer mit Maltose induzierten Dextransynthese.

W. Stamm (Basel)

Ranjan, Sh. und M. M. Laloraya-Allahabad (Indien), **Aminosäuremetabolismus absterbender Phaseolus vulgaris-Blätter.** (Naturwiss. **42**, 537, 1955). (⅝ S.)

Nach der Bestimmung der Rf-Werte nehmen Tyrosin, Alanin und Glutaminsäure bei Licht und Dunkelheit in den ersten 3 Tg. zu, letztere am langsamsten nach 7 Tg., Aspartinsäure nimmt im Dunkeln in den ersten 5 Tg. zu und dann ab, erreicht aber im Hellen nach 7 Tg. ihr Maximum, während der Wechsel des Arginin unsicher bleibt (viele weitere Details).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lalaraya, M. M.-Alahabad (Indien), **Wirkung des Gelbmosaikvirus auf den Gehalt von Phaseolus vulgaris-Blättern an freien Amino- und organischen**

Säuren. Eine chromatographische Studie. (Naturwis. **42**, 489, 1955). (1/2 S.)

Nach Extrahieren der Säuren mit 50% Alkohol und Niederschlagen unter Druck sind die Aminosäuren durch Horizontal-Chromatographie (Butanol-Eiessig-Wasser 4 : 1 : 5) getrennt worden (organische Säuren mit Butanol-Ameisensäure-Wasser 10 : 2 : 5). Gesundes und erkranktes Material unterscheiden sich teilweise durch bestimmte Banden für Arginin (Rf 0.27). doch werden bei beiden nachgewiesen: Tyrosin 0.60, Alanin 0.50, Glutaminsäure 0.42, Aspartinsäure 0.35, Serin 0.31 und eine noch nicht identifizierte Substanz von Rf 0.1, sowie im sauren Hydrolysat Leucin und i-Leucin 0.82, Phenyl-Alanin 0.76, Valin und Methionin 0.68, Tyrosin 0.60, Alanin 0.50, Glutaminsäure und Threonin 0.42, Glycin und Aspartinsäure 0.35, Arginin 0.27, Histidin und Lysin 0.22. Nachgewiesene organische Säuren: Apfel-, Zitronen- und Bernsteinsäure.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Currier, H. B. und W. van der Zweep-Davis/Calif., **Plasmolyse und die Tetrazoliumreaktion an Anacharis canadensis.** (Protoplasma **45**, 125, 1955). (7 1/2 S.)

Der Vergleich beider als Vitalitätskriterium angewandten Methoden ergibt im allgemeinen gute Übereinstimmung, nur Maleinhydrazid versagt hinsichtlich Plasmolyse und Reduktion des Triphenyltetrazoliumchlorids. Eingehendere Versuche lassen vermuten, daß das Reduktionsvermögen an der Oberfläche der Protoplasten lokalisiert ist, welche durch die Plasmolyse geschädigt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kinzel, H.-Wien, **Zur Kausalfrage der Zellwand-Fluorochromierung mit Akridinorange.** (Protoplasma **45**, 73, 1955). (24 S.)

Ganz cellulosefreie Wände geben mit dem Farbstoff nur rote, allein aus Cellulose aufgebaute Wände und umgefällte Cellulose nur grüne Fluoreszenz, welche nicht von einer Imbibition mit der Farblösung, sondern von echter Bindung herrührt; eine Verdrängung von der Cellulosekomponente ist weder durch mehrwertige, noch durch stark oberflächenaktive Kationen möglich. Nur die grün fluoreszierenden Fasern ergeben mit einem Nicol Ziegenspecks „Difluoreszenz" (nur deren Faserteilchen werden also paralel zur Fasertextur ausgerichtet). Die Grünfluoreszenz soll auf einem Mechanismus nach Art der Substantivfärbung beruhen, bei welchem Farbionen entsprechend den Intermicellarräumen der Cellulosekomponente mechanisch festgeklemmt („inkludiert") werden („substantive Restfärbung" zum Unterschied von der Vollfärbung substantiver Farbstoffe), die Speicherung in Rot hingegen möchte auf Elektroadsorption (Ionenaustausch) zurückgehen. Struggers Doppelfarbeffekt wird als Resultante zweier typischer Zustandsreaktionen gedeutet: das auf einen bestimmten Micellarbau deutende Grünlicht und die auf Vorkommen dissoziierter saurer CO_2H- oder SO_3H-Gruppen weisende Rotfluoreszenz. Vermutet wird, daß die manchmal bei bestimmten pH- oder Konzentrationsstufen gefundene Gelbfluoreszenz auf Überlagerung zurückzuführen ist. Substantive Restfärbung kommt auch bei andern basischen Farbstoffen vor, doch können die festgehaltenen geringen Konzentrationen bei Hellfeldfarbstoffen leicht übersehen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hagedorn, H.-Münster, **Untersuchungen über den isoelektrischen Punkt bei Actinomyceten.** (Protoplasma 45, 115, 1955). (9 1/3 S.)

Die in 90% Alkohol fixierten Pilze ergeben in vergleichenden Versuchen mit Farbstoffpaaren nach Pischinger und mit dem Fluorochrom Acridinorange (Schwantes, ebend. **41**, 382, 1952) Umschlagpunkte zwischen pH 2 und 3 mit spezifischer Lage bei einzelnen Stämmen. (Zur Methode ergänze die Lit. durch den Beitrag des Ref. in Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. V, 2/2, 1563, 1929.) Mit dem Alter der Objekte sinken die Werte ab. Durch fermentative Behandlung mit Ribonuclease verschieben sie sich um 1,4 pH-Einheiten nach der neutralen Seite, woraus auf Übereinstimmung der gefundenen Werte mit jenen der Proteine geschlossen wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kaunat, H.-Rostock, **Die Wirkung von Antibiotika auf Paramaecium caudatum.** (Protoplasma **45**, 1, 1955). (36 S.)

Von den geprüften Substanzen Ca-Penicillin und -Streptomycin, Chloronitrin und Xanthocillin hängt die Wirkung des Penicillin stark vom pH ab (Maximum 4,5—6,8), die des Streptomycin weniger; jenes erhöht die Zellwandpermeabilität, letzteres fällt nach Stillstand der Cilienbewegung die Plasmakolloide aus. Chloronitrin ist besonders wirksam außerhalb des Bereiches pH 6,46—7,16 und ruft unter schnellem Eindringen zunehmende Viscositätserhöhung und schließlich Kolloidfällung (anfangs reversibel) hervor. Für das besonders schnell eindringende Xanthocillin liegt das Wirkungsoptimum bei pH 7,55—9,18. Durch Kombinieren mit den andern Mitteln kann die Penicillinwirkung gesteigert werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Markert, S.-Leipzig, **Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität von pflanzlichen Solen. Modellversuche über die Beeinflussung der Plasmastruktur von Pflanzenzellen durch Düngemittel.** (Protoplasma **45**, 37, 1955). (18 S.)

Die ermittelten Zusammenhänge zwischen Ionenwirkung und Viskosität sollen in Übertragung auf den plasmatischen Kolloidzustand Anhaltspunkte für kausale Beziehungen zwischen Dürreresistanz und Düngung ermöglichen. Durch Zusatz isolierter Elektrolyte (Chloride des K, Na, Ca, Ba, Mg, Fe, Al, ferner KNO_3, K_2SO_4, KOH, NaOH, HCl, $HClO_4$, H_2SO_4) zu Agarsolen wird je nach der Valenz des Kations und der Konzentration des Agens wechselnde und auf Differenzen der ionischen Hydratation zurückführbare Erniedrigungen der Viscosität, ferner durch geeignete Kombinationen der Konzentrationen von KCl und $CaCl_4$ gegenüber dem Zusatz der reinen Elektrolyte eine Viskositätszunahme erhalten (Aufzeigen von Kolloidanaloga für physiologisch maßgebende antagonistische Wirkungen verschiedenvalenter Kationen). „Die Viskositätswerte in ihrer Beeinflußbarkeit von Elektrolytkombinationen durchlaufen, je nach dem Mischungsverhältnis und der Konzentration der zugesetzten Elektrolyte, Minimal- und Maximalwerte", welche dem ungünstigsten bzw. günstigsten Quellungszustande des Plasmas entsprechen, von dem wieder Dürreresistenz und Ernteertrag abhängen. Durch die Abhängigkeit auch vom pH ist ein Zusammenhang mit der Physiologie des Atmungsstoffwechsels gegeben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Yamaguchi, S.-Tokio, **On the „Active Centers"** Found on Metal Surfaces (Über die auf Metalloberflächen gefundenen „aktiven Zentren"). (J. Coll. Sci. **10**, 189, 1955). (5 S.)

Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Oxyd-Abdrucke) und Elektronenbeugungsversuchen ergibt sich, daß durch Anätzen vorbehandelte Oberflächen von Metallen mit kubischem Gitter hauptsächlich (111)-Flächen aufweisen. Diese Flächenteile sind, nach der Dicke der entstehenden Oxydschichten zu schließen, chemisch etwa dreimal so aktiv wie die Ecken und Kanten der Oberfläche. Sie machen etwa 80% der Oberfläche aus.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Petersen, E. E. u. Mitarbeiter-University Park, Pa., **Reaction of Artificial Graphite with Carbon Dioxide** (Reaktion von künstlichem Graphit mit Kohlendioxyd). (Ind. Eng. Chem. **47**, 1624, 1955). (10⅓ S.)

Petersen, E. E. u. C. C. Wright, **Reaction of Artificial Graphite Rods with Carbon Dioxide from 900 to 1300° C** (Reaktion von Stäben aus künstlichem Graphit mit Kohlendioxyd zwischen 900 und 1300° C). (Ind. Eng. Chem. **47**, 1624, 1955).). (5⅓ S.)

An einer Reihe von Graphitstäben gleicher Herkunft wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen und festgestellt, daß die Vergasung mit einer Aktivierungsenergie von etwa 47 kcal/Mol abläuft. Während der Reaktion zeigen die Stäbe je nach Temperatur verschiedenes Verhalten: Bei 900° nimmt die Dichte des Materials über den ganzen Querschnitt gleichmäßig ab, die Diffusion in den Poren verläuft also schnell gegenüber der Reaktion. Bei 1300° C bildet sich eine Randschicht, in der die Dichte stark abnimmt, während der Kern zunächst unangegriffen bleibt. In den Poren tritt also ein Konzentrationsgefälle auf, obwohl die Strömungsgeschwindigkeit im Gasraum so groß gewählt worden war, daß eine Änderung keinen Einfluß mehr auf die Gesamt-Umsatzgeschwindigkeit hatte. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Inneren des Materials wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Petersen, E. E., P. L. Walker und C. C. Wright, **Surface Area Development within Artificial Graphite Rods Reacted with Carbon Dioxyde from 900 to 1300° C** (Oberflächenentwicklung in Stäben aus künstlichem Graphit bei der Reaktion mit Kohlendioxyd ywischen 900 und 1300° C). (Ind. Eng. Chem. **47**, 1629, 1955). (1⅓ S.)

Wenn man einen Graphitstab von 9,5 g bis zu einem Gewichtsverlust von 1 g reagieren läßt (siehe oben), so nimmt seine Oberfläche, bestimmt durch Tieftemperaturadsorption von Kohlendioxyd, bei 1225° von 5,2 m^2/g auf 52,5 m^2/g zu. Bei 900 und 1300° ist die Oberflächenentwicklung geringer (zwischen 20 und 30 m^2/g).

Bezieht man die im 1. Teil der Arbeit gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf die Oberflächeneinheit, so ergibt sich eine Aktivierungswärme von ca. 33 kcal. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht proportional der jeweiligen Gesamtoberfläche, die Hemmung durch Diffusionseinfluß ist zu erkennen.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Petersen, E. E., **Uniform Gasification of Artificial Graphite with Carbon Dioxide at 1100° C** (Einheitliche Vergasung von künstlichem Graphit mit Kohlendioxyd bei 1100° C). (Ind. Eng. Chem. **47**, 1630, 1955). (3⅔ S.)

Von einem Petrolkoksstaub, der als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Graphitstäbe (siehe 1. und 2. Teil der Arbeit) diente, wurde durch Siebanalyse und Auszählen einer Siebfraktion die Teilchengrößenverteilung ermittelt und daraus unter Annahme kugeliger Teilchen die Gesamtoberfläche berechnet (Ausführliche rechnerische Behandlung, graphische Darstellungen von Teilchenhäufigkeit, -masse und -oberfläche in Abhängigkeit von Teilchenradius). Ferner wurden die He- und Hg-Dichten bestimmt und die Porengrößenverteilung mit einem Hg-Porosimeter gemessen. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang diskutiert und die Bedingungen herausgestellt, unter denen eine einheitliche Vergasung (gleichmäßiges Einsetzen der Reaktion an allen Teilchen) stattfinden kann. Die verbleibende Diskrepanz zwischen dem im Anschluß daran berechneten und dem gemessenen Reaktionsablauf wird (vorläufig) auf Zusammenbacken der Teilchen und Entwicklung eines Mikroporensystems im Verlauf der Reaktion zurückgeführt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Kazi, H.-Surat, **Interfacial Tension and Complex Formation of Metal Sulphates** (Grenzflächenspannung und Komplexbildung von Metallsulfaten). (J. Ind. Chem. Soc., **32**, 63, 1955). (1½ S.)

Sulfate von Kupfer, Kobalt, Nickel, Vanadium, Zink, Magnesium und Cadmium bilden mit Alkalisulfaten zwei Komplexe in Lösungsmischungen, während dagegen in Mischungen aus Lösungen von Silber- und Alkalisulfaten nur ein Komplex entsteht. Bei bivalenten Metallsulfaten entstehen sogar drei Komplexe in Mischungen der Lösungen von je zwei solcher Sulfate.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Terminassian-Saraga, L.-Paris, **Étude de l'adsorption et de la desorption aux surfaces liquides** (Studie über die Adsorption und Desorption an flüssigen Oberflächen). (J. Chim. Phys. **52**, 99, 1955). (8¼ S.)

In Anlehnung an Frumkins Studien über die Adsorption von Fettsäuren an flüssigen Oberflächen wird mit Hilfe des Dognon-Abribat-Tensiometers die Grenzflächenanreicherung von Laurinsäure aus schwach salzsaurer Lösung untersucht.

Nach einer Diskussion der bisher bekannten Methoden zur direkten Bestimmung der Gibbsschen Oberflächenkonzentration Γ wird die Gültigkeit der Gibbsschen Gleichung auf folgende Weise nachgeprüft: 1. Berechnung von Γ aus der Neigung der Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurve, 2. Integration der Gibbsschen Gleichung und, darauf aufbauend: Darstellung einer theoretischen Adsorptionskurve, und 3. Vergleich mit der experimentell erhaltenen Adsorptionskurve. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Auch die Traubesche Regel kann in der Langmuir'schen Darstellungsweise (wonach die freie Energie der Adsorption einer Fettsäure an der Oberfläche ihrer Lösung eine lineare Funktion der Zahl der CH_2-Gruppen in der Paraffinkette ist) auf Laurinsäurelösungen angewandt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Jain, K. D.-Dehra Dun, **Discontinuities in the Adsorption of Polybasic Acids, Hydroxybenzenes and Bi-Salts from Aqueous Solution on Silica Gel** (Unstetigkeiten bei der Adsorption von mehrbasigen Säuren, Oxybenzolen und sauren Salzen aus wäßrigen Lösung an Silikagel). (J. Ind. Chem. Soc. **32**, 225, 1955). (3 S.)

Die Adsorption von ein-, zwei- und dreiwertigen Carbonsäuren, von Schwefel- und Phosphorsäure, Kaliumhydrogenphthalat, Phenol und Hydrochinon wurde untersucht.

Die Adsorption von einwertigen Carbonsäuren läßt sich angenähert durch die Gleichung $x/m = K \cdot C$ exp. $1/n$ (x = adsorbierte Menge, m = Menge des Adsorbens, C = Konzentration, K und n sind Konstanten) darstellen. Die Adsorption der übrigen Verbindungen ergibt Isothermen mit mehreren Maxima und Minima, wofür noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden kann.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Dubinin, M. M, E. D. Zaverina und V. V. Serpinsky-Moskau, **The Sorption of Water Vapour by Active Carbon** (Die Sorption von Wasserdampf an Aktivkohle). (J. Chem. Soc. **1955**, 1760). (6 S.)

Es wurde eine ins Einzelne gehende Untersuchung der Adsorptionsisothermen von Wasserdampf an nicht porösem, hitzebehandeltem Flammruß, dessen Oberfläche durch Benzoladsorption mit der B. E. T.-Methode und mit dem Elektronenmikroskop in guter Übereinstimmung bestimmt worden war, und an einer Reihe von Aktivkohleproben durchgeführt. An beiden Stoffen entspricht der Hauptanstieg der Isothermen bis zu dem Bereich, in dem sie zur Waagerechten hin abbiegen, einer unimolekularen Bedeckung. Der Bereich multimolekularer Adsorption erstreckt sich bis zu hohen relativen Drucken (etwa bis 0.95). Das Verhältnis der an Flammruß und an A-Kohlen bei gleichen relativen Drucken adsorbierten Mengen ist konstant. An den A-Kohlen hat also sicher keine Kapillarkondensation stattgefunden.

Die Autoren stellen eine Gleichung auf, deren Gültigkeitsbereich den Aufbau der unimolekularen Schicht umfaßt: $a = a_0 ch/(1 - c\,h)$. Darin bezeichnen a die adsorbierte Menge, a_0 die Zahl der primären Adsorptionszentren, $h = p/p_0$ den relativen Druck und c das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Adsorption und Desorption. Die Ergebnisse werden im Hinblick darauf diskutiert, daß eine H-Bindung offensichtlich die Hauptrolle bei der Sorption spielt.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Brinkmann, G.-Leverkusen, **Die Eigenschaften von Aktivkohle.** (Metalloberfläche A **9**, 113, 1955). (4½ S.)

Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aktivkohle, die auch die Grundlage für ihre Verwendung in der Galvanotechnik bilden, wird eine zusammenfassende Darstellung gegeben. Insbesondere wird eingegangen auf die Adsorption, die Adsorptions-Energie bzw. Adsorptionswärme, die Chemosorption, die Kapillarkondensation, die Porosität, die sauren und basischen Eigenschaften der Kohleoberfläche, die Hydrophobie bzw. Hydrophilie und die katalytische Wirkung.

F. Peters (Hagen)

Sigwart, K. und H. Nassenstein-Leverkusen, **Vorgänge an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen.** (Naturwiss. **42**, 458, 1955). (⅝ S.)

Aus einer Capillare wird eine Flüssigkeit in eine andre tropfen gelassen, deren eine eine gelöste Substanz enthält, die auf ihren Übergang untersucht werden soll; an dem auf einen Schirm projizierten Bild werden Strömungsbewegungen durch eine Schlierenanordnung sichtbar gemacht. Statt erwarteter Diffusionsschichten werden turbulente Einzelströmungen in der Grenzfläche und benachbarten Schichten gefunden. Eine Deutung mit der Lösungswärme, die beim Übergang der gelösten Substanz in die äußere Flüssigkeitsphase frei wird, wird abgelehnt. Es zeigt sich, daß die Grenzflächenspannung durch die gelöste Substanz hinreichend erniedrigt werden muß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Treloar, L. R. G.-British Rayon Research Association und Davy Faraday Laboratory, **Die Adsorption von Wasser an Cellulose und deren Abhängigkeit von der Spannung.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 816, 1953). (7⅛ S.)

Wenn ein Cellulosefaden bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit gespannt wird, steigt sein Wassergehalt. Die Gleichgewichtseinstellung hat Ähnlichkeit mit der Einstellung der Gleichgewichtsdehnung. Die thermodynamische Beziehung lautet

$$\left(\frac{\partial q}{\partial X}\right)_p = \frac{1+q}{\varrho_m v p_o}\left[\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial (p/p_o)}\right]$$

mit q = Wassergehalt, X = Spannung, ϱ_m = Dichte des Cellulosefadens, v = spezif. Volumen des Wasserdampfes beim Druck p, Po = Sättigungsdruck und l = Länge des Fadens. Sie ist demnach mit der Längenänderung d. h. mit der Quellung des Materials verknüpft. Entsprechend der geringeren Quellung orientierter Fäden im Vergleich zu isotropen ist der Effekt bei den ersteren nur etwa halb so groß wie bei den letzteren. Unter Benutzung der von Hermans angegebenen Werte für die Dichte ϱ_m feuchter Cellulose lassen sich ferner Wassergehalte aus Längenmessungen ermitteln. Auf diese Weise wurde gefunden, daß isotrope Fäden in Berührung mit flüssigem Wasser 55,8% Wasser aufnehmen.

H. Corte (Mannheim)

Schäfer, Kl., A. Perez Masià und H. Jüntgen-Heidelberg, **Untersuchungen über Grenzflächeneffekte kapillar-inaktiver Lösungen** (Z. Elektrochem. **59**, 425, 1955). (9½ S.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung σ wäßriger Lösungen der Alkalihalogenide und HCl wurde mit der Bügelmethode bei 20° C im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,3 Mol/l gemessen. Es konnte eine Genauigkeit von 0,001%, bezogen auf den Wert für reines Wasser, erreicht werden. Der Jones-Ray-Effekt — ein Minimum von σ bei sehr kleinen Konzentrationen — wurde nicht bestätigt. Ferner wird die Konzentrationsabhängigkeit von σ theoretisch berechnet. Dazu wird die Verteilung der Ionen als Funktion des Abstandes D von der Oberfläche unter dem Einfluß der mit D zunehmenden Hydratation und der elektrostatischen Wechselwirkung in Rechnung gesetzt, wodurch man schließlich zu der Oberflächenkonzentration gelangt. Die durch den Elektrolyten bedingte Erhöhung von σ wird dann mit Hilfe der integrierten Gibbsschen Gleichung ermittelt. Der auf der Oberflächenladung beruhende Anteil an der Änderung von σ wird nach der Lippmann-Helmholtzschen Gleichung abgeschätzt; er ist gegenüber dem Gibbsschen Effekt sehr klein, außer bei HCl-Lösungen. Die Ergebnisse der Berechnungen stimmen mit den experimentellen

Daten gut überein, außer für NaF und HCl. Die Abweichungen beim NaF sind möglicherweise durch Hydrolyse bedingt. Bei HCl-Lösungen wird das abweichende Verhalten darauf zurückgeführt, daß wegen der in der Oberflächenschicht verminderten Hydratation die Dissoziation unvollständig ist, sodaß eine positive Oberflächenkonzentration undissoziierter HCl-Moleküle entsteht.

H. Lange (Düsseldorf)

Blackburn, A. u. J. J. Kipling-Hull, **Adsorption on Charcoal from Aqueous Solutions of Fatty Acids: a Further Interpretation of Traube's Rule.** (Adsorption an Tierkohle aus wässerigen Fettsäure-Lösungen: Eine weitere Deutung der Traube'schen Regel). (J. Chem. Soc. **1955,** 1483). (4²/₃ S.)

Es wird die Adsorption von Ameisen-, Essig-, Propion- und n-Buttersäure an Holzkohle aus wäßriger Lösung über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg untersucht. Vergleiche zwischen den Adsorptionsisothermen, sowohl der Säuren untereinander als auch der Säuren und der gleichzeitig adsorbierten Wassermoleküle erlauben es, Aussagen über die Orientierung der Säuremoleküle an der Oberfläche zu machen. Demnach sind sie in der adsorbierten Schicht genau so über Wasserstoff-Brücken dimerisiert, wie in der wäßrigen Lösung, und sind mit ihrer Hauptachse entlang der festen Oberfläche adsorbiert, während die Ebene der Carboxylgruppe senkrecht dazu steht. Durch diese Auffassung findet auch die Anwendbarkeit der Traubeschen Regel für solche Systeme ihre Deutung. Die gleichzeitig adsorbierten Wassermoleküle werden als in dimerer Form vorliegend angenommen. Die beim System Ameisensäure-Wasser gefundenen Abweichungen können dadurch erklärt werden, daß hier infolge des Fehlens von Kohlenwasserstoffgruppen die Orientierung in der adsorbierten Schicht eine andere ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Ghosh, B. N., K. C. Ray u. P. B. Roychowdhury-Calcutta, **An Explanation of the Variation of Electrophoretic Velocity of Oil Droplets Observed by Mooney on the Basis of Surface Conductivity Correction** (Eine Erklärung für die Änderung in der elektrophoretischen Geschwindigkeit von Öltröpfchen, wie sie von Mooney beobachtet wurde, auf der Grundlage der Oberflächenleitfähigkeitskorrektur). (J. Ind. Chem. Soc. **32,** 29. 1955). (2¹/₂ S.)

Von Mooney war beobachtet worden, daß die elektrophoretische Geschwindigkeit kleiner Tröpfchen mit ihrer Größe ansteigt. Die Erklärung des Effektes durch den Anstieg im Verhältnis von Radius zur Dicke der elektrophoretischen Doppelschicht der Tröpfchen war jedoch nicht stichhaltig, da solcher Einfluß nur wesentlich geringere Auswirkung auf die Meßergebnisse haben kann. Nun konnte gezeigt werden, daß die Zunahme der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit kleiner Öltröpfchen mit wachsendem Radius quantitativ auf der Grundlage der Oberflächenleitfähigkeits-Korrektur gedeutet werden kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bolt, G. H.-Ithaca, N. Y., **Analysis of the Validity of the Gouy-Chapman Theory of the Electric Double Layer** (Analyse der Gültigkeit der Gouy-Chapman-Teorie für die elektrische Doppelschicht). (J. Coll. Sci. **10,** 206, 1955). (13 S.)

Näherungsausdrücke für den Einfluß der dielektrischen Sättigung, Polarisation der Ionen und Ionen-Wechselwirkungen auf die Struktur der elektrischen Doppelschicht wurden abgeleitet und in eine verallgemeinerte Poisson-Boltzmann-Differentialgleichung für die elektrische Doppelschicht eingesetzt. Die Lösung dieser erweiterten Gleichung in Gliedern einer Korrekturfunktion, zur Anwendung auf die allgemeine Gouy-Chapman-Behandlung der elektrischen Doppelschicht, zeigte, daß im Falle der Kolloid-Suspension mit geringer Konzentration der Neben-Ionen (relativ zur Konzentration der Gegen-Ionen) diese Korrekturen klein sind, vorausgesetzt daß die Oberflächendichte der Ladung des Kolloids nicht 2×10^{-7} meq/cm² (= 20 μ Coulomb/cm²) überschreitet. Besonders die Einflüsse der Dielektrischen Sättigung und der Ionenpolarisation, die entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, heben einander ziemlich auf. Der Einfluß der Ionen-Wechselwirkung kann beträchtliche Größe haben, wobei der stärkste Effekt wahrscheinlich etwa bei der erwähnten Ladungsdichte von $2–3 \times 10^{-7}$ meq/cm² auftritt. Oberhalb dieses Wertes wird die Abstoßung den Einfluß der Coulombschen Wechselwirkung überwiegen und möglicherweise eine gleichförmige Konzentration der Ionen in bestimmtem Abstand von der Platte bewirken. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Gouy-Chapman-Theorie brauchbare Ergebnisse liefert, wenn die Ladungsdichte eines Kolloids obigen Betrag nicht überschreitet, besonders dann, wenn das untersuchte Kolloid konstante Ladungsdichte zeigt. Die gezogenen Schlüsse stehen in Übereinstimmung mit bestimmten experimentellen Beobachtungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Block, J.-München, **Gesichtspunkte zur Werkstoffauswahl bei Kontaktkatalysatoren.** (Werkstoffe u. Korrosion **6,** 397, 1955). (13¹/₂ S.)

An Hand neuerer Literatur wird der Stand der Entwicklung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse beschrieben. Insbesondere werden die Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und der Struktur der Katalysatoren berücksichtigt. Als Untersuchungsmethoden für die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche haben sich Messungen des Kontaktpotentials, der elektrischen Leitfähigkeit und der Chemosorption sowie der Bestimmung des Akkomodationskoeffizienten bewährt. Die Taylor'sche Theorie der aktiven Zentren, die Balladinsche Multiplet-Theorie und die Schwabsche Adlineations-Theorie werden der heutigen Auffassung eines vielfach maßgebenden Einflusses der Elektronenkonfiguration eines Katalysators gegenübergestellt. Auch für die Auswahl von Kontaktkatalysatoren technisch wichtiger Reaktionen ergeben sich dabei neue Gesichtspunkte.

F. Peters (Hagen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Dobry, A.-Paris, **La Notion D'Activité dans les Solutions Colloidales** (Der Aktivitätsbegriff in kolloiden Lösungen). (J. Chim. Phys. **52,** 401, 1955). (12 S.)

Bei vier kolloiden Lösungen von bekannter chemischer Zusammensetzung wurden bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt:

1. die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellen und der kompensierenden Ionen; 2. die elektrometrische Aktivität sämtlicher gewöhnlicher Ionen in der Lösung und in der in osmotisches Gleichgewicht gebrachten Flüssigkeit; 3. die elektrische Leitfähigkeit; 4. der osmotische Druck. Das reelle Kolloid wird mit einem fiktiven Teilchen verglichen, das sich frei bewegen kann und von kompensierenden, gleichfalls freien, Ionen umgeben ist. Dann wird die Annahme gemacht, daß der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkungen sich in gleichem Maße auf die Beweglichkeit wie auf die Aktivität auswirke. Diese Hypothese liefert Ergebnisse die mit dem Experiment übereinstimmen. Sie erlaubt die Berechnung der Leitfähigkeit einer kolloiden Lösung und die Voraussage von Richtungssinn und Größe der Wanderungsgeschwindigkeit der kompensierenden Ionen beim Verlassen einer vorgegebenen Aktivität. Sie liefert ferner für die Zahl der Ladungen eines kolloiden Teilchens übereinstimmende Beträge, gleichgültig wie die Rechnung durchgeführt wird: sei es bei Annahme einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit, der Leitfähigkeit oder Aktivität. Die gebräuchliche Methode führt in diesen Fällen dagegen zu verschiedenen Beträgen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zettlemoyer, A. C. u. G. W. Lower-Bethlehem, **The Rheology of Printing Inks. III. Studies of Simple Dispersions** (Die Rheologie von Druckfarben). III. Untersuchung von einfachen Dispersionen). (J. Coll. Sci. **10**, 29, 1955). (16½ S.)

Bei 30° C wurden die Fließkurven für Dispersionen von $CaCO_3$ in Polybuten aufgenommen. Dabei wurden Daten für verschiedene $CaCO_3$-Proben mit verschiedenen Teilchengrößen (alle innerhalb von 0.1—4 μ) gewonnen. Die Viskosität bei jeder gegebenen Pigmentkonzentration stieg mit abnehmender Teilchengröße. Die Teilchengrößen-Verteilung war ohne Einfluß auf die Viskosität. Durch Zugabe von Stearinsäure sank die Viskosität. Die Ergebnisse wurden an Hand eines Modelles gedeutet. Dieses setzt Öl voraus, das zwischen den Agglomeraten und an der Oberfläche des Pigmentteilchens festgehalten wird. Der dadurch bedingte Anstieg im effektiven Teilchenvolumen wurde als Korrektur der Einstein-Gleichung berücksichtigt. Der Einfluß der Stearinsäure bedingte demnach eine Verringerung des immobilisierten Volumens und somit eine Änderung der Einstein-Konstanten. Diese Konstante war offensichtlich ebenso von der chemischen Natur des Systems abhängig wie auch von der Teilchengestalt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Orr, C. jr. u. H. G. Blocker-Atlanta, **The Viscosity of Suspensions of Spheres** (Die Viskosität von Kugel-Suspensionen). (J. Coll. Sci. **10**, 24, 1955). (4½ S.)

Die Einstein-Gleichung wird auf die empirische Form: $(\eta - \eta_0)/\eta = ac^k$ gebracht, worin η die Viskosität einer Suspension aus Kugeln bedeutet, η_0 die Viskosität der reinen Flüssigkeit, c den Volumenanteil der kugelförmigen Teilchen, a und k Konstanten. Beim Vergleich der experimentellen Daten wird offenbar, daß die Gleichung gut mit dem Experiment übereinstimmt. k ist umgekehrt proportional zur geometrischen Standardabweichung vom Kugeldurchmesser; der reziproke Wert von a ist proportional dem Grenzvolumenanteil wie er in einer früheren Arbeit der Autoren definiert wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Roe, Ch. P. und P. D. Brass-Passaic, N. J., **The Effect of Aliphatic Detergents on the Mechanical Stability of Polystyrene Latex** (Der Einfluß aliphatischer Reinigungsmittel auf die mechanische Stabilität von Polystyrol-Latex). (J. Colloid Sci. **10**, 194, 1955). (11½ S.)

Die Beständigkeit von Polystyroldispersionen gegen intensives Rühren, beurteilt nach der zur vollständigen Flockung notwendigen Rührzeit, nimmt mit steigender Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Kaliumpalmitat oder -laurat bei konstant gehaltener Gegenionenkonzentration von 0.1 Mol/l zu. Das elektrokinetische Potential an den Polystyrolpartikeln ist jedoch bei den untersuchten Dispersionen von der Oberflächenkonzentration der Seife unabhängig. Die Zunahme der Stabilität mit steigender Oberflächenkonzentration beruht also in diesem Falle nicht auf einer Änderung in der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln, sondern wahrscheinlich auf einer gegenseitigen sterischen Behinderung der an zwei sich einander nähernden Teilchen adsorbierten langkettigen Moleküle. Unter dieser Voraussetzung läßt sich auch die Änderung der Stabilität mit der Oberflächenkonzentration annähernd quantitativ deuten. Ein nichtionogener Emulgator auf Äthylenoxydbasis vermag die Polystyroldispersion nicht zu stabilisieren, obwohl er adsorbiert wird. Das elektrokinetische Potential wird hierbei zum Verschwinden gebracht. Hieraus wird geschlossen, daß zur Stabilisierung der Dispersionen ein Zusammenwirken von sterischen und elektrischen Faktoren notwendig ist.

H. Lange (Düsseldorf)

d) Assoziationskolloide

Verkade, P. E. u. W. Meerburg-Delft, **The Solubility of Some normal Saturated Fatty Acids in an Aqueous Sodium Glycocholate Solution** (Die Löslichkeit von einigen gesättigten normalen Fettsäuren in einer wäßrigen Glycocholat-Lösung). (Recueil **74**, 263, 1955). (7½ S.)

Es werden die Lölichkeitsdaten für eine Anzahl von gesättigten normalen Fettsäuren (C_8—C_{15}) in einer 2,32-%igen wäßrigen Natrium-glycocholatlösung bei 25,0° und 37,0° C angegeben. Die Daten werden diskutiert im Hinblick auf Änderungen innerhalb der homologen Reihen und den Transport von Fettsäuren durch die Darmwand.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mukerjee, P. und K. J. Mysels-Los Angeles, **A Re-evaluation of the Spectral Change Method of Determining Critical Micelle Concentration** (Eine Neubewertung der Methode der spektralen Änderung zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2937, 1955). (6¾ S.)

Eine vielfach benutzte Methode zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k von Paraffinkettensalzen beruht darauf, daß gewisse den Lösungen zugesetzte Farbstoffe bei Änderung der Konzentration des Paraffinkettensalzes in der Nähe von c_k einen Farbumschlag zeigen. Diese Methode wird an Natriumlaurylsulfat (NaLS) und Pinacyanol kritisch geprüft. Die bei kleinen Konzentrationen an NaLS zu beobachtende rote Farbe kommt durch die Bildung eines Salzes aus dem NaLS-Anion und dem Farbstoffkation zustande. Dieses Salz ist zwar unlöslich, bildet aber im Überschuß von NaLS eine stabile Suspension. Die bei höheren Konzentratio-

nen auftretende blaue Farbe ist auf gemischte Mizellen aus diesem Salz und NaLS zurückzuführen. Ihre Bildung beginnt schon bei Konzentrationen, die niedriger als c_k für das reine NaLS sind, wie aus Leitfähigkeitsmessungen an NaLS ohne und mit Pinacyanol, sowie aus spektralphotometrischen Messungen hervorgeht. Der aus dem Farbumschlag visuell oder photometrisch bestimmte c_k-Wert hängt von der Farbstoffkonzentration ab. Im allgemeinen gibt die Farbstoffmethode bei großem c_k zu niedrige, bei kleinem c_k zu hohe Werte.

H. Lange (Düsseldorf)

Persoz, B. und H. L. Rosano, **Sur le degré d'assoziation des micelles de savon** (Über den Assoziationsgrad von Seifenmicellen). (J. Chim. Phys. **51,** 534, 1954). (4½ S.)

Ein theoretischer Versuch, die Zahl der in einer Seifenmicelle enthaltenen Moleküle zu berechnen auf Grund folgender Überlegungen: Die freie Energie der Assoziation muß ein Minimum sein; sie setzt sich zusammen aus der (positiven) Wechselwirkungsenergie der Paraffinketten und der (negativen Wechselwirkungsenergie der polaren Gruppen des Moleküls. Da die gleichen Anschauungen für den monomolekularen Oberflächenfilm gelten, kann in analoger Weise auch die freie Energie der Adsorption an der Oberfläche berechnet werden. Die Zahl der Moleküle in der Micelle variiert ein wenig mit der Gesamtkonzentration.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fuller, G. W.-Palo Alto, **The Osmotic Properties of Tetradecylsulfonic Acid** (Die osmotischen Eigenschaften von Tetradecylsulfonsäure). (J. Colloid Sci. **10,** 403, 1955). (2½ S.)

Die osmotischen Koeffizienten wäßriger Lösungen von Tetradecylsulfonsäure wurden über einen größeren Bereich von Konzentrationen gemessen. Es ergab sich der für Kolloidelektrolyte typische Konzentrationsverlauf.

H. Lange (Düsseldorf)

Kaufmann, S. und C. R. Singleterry-Washington. **Micelle Formation by Sulfonates in a Nonpolar Solvent** (Mizellbildung durch Sulfonate in unpolaren Lösungsmitteln). (J. Colloid Sci. **10,** 139, 1955). (12 S.)

Die Bildung und die Eigenschaften von Mizellen verschiedener Sulfonate in benzolischer Lösung bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser wurde mit Hilfe der Fluoreszenzdepolarisation von Rhodamin B untersucht. Es ergab sich, daß die Mizellen bei den Salzen der Dinonylnaphthalinsulfonsäure verhältnismäßig klein sind, und zwar 12—13 Einzelmoleküle pro Mizelle beim Natriumsalz, 7—8 beim Bariumsalz. Hingegen sind die Mizellen beim Bariumsalz einer Sulfonsäure auf Erdölbasis größer, nämlich 34 bis 35 Einzelmoleküle pro Mizelle. Dieser Unterschied wird auf die verschiedene Geometrie der hydrophoben Gruppen zurückgeführt. Der kritische Konzentrationsbereich für die Mizellbildung liegt bei den Dinonylnaphthalinsulfonaten zwischen 10^{-7} und 10^{-6} Mol/l. Die Ergebnisse unterstützen eine früher veröffentlichte Theorie (Baker, Singleterry und Solomon, Ind. Eng. Chem. **46,** 1035, 1954), nach der die korrosionsinhibierende Wirkung derartiger Stoffe in säurehaltigen Schmierölen mit ihrer mizellaren Natur in Verbindung gebracht wird.

H. Lange (Düsseldorf)

McBain, M. E. L.-Palo Alto, Calif., **Properties of Sodium Abietate from American Colophony** (Eigenschaften von Natriumabietat aus amerikanischem Colophonium). (J. Colloid Sci. **10,** 219, 1955). (3½ S.)

Bei 90° C sind wäßrige Lösungen von Natriumabietat homogen und isotrop. Aus dem niedrigen osmotischen Koeffizienten und der hohen elektrischen Leitfähigkeit wird geschlossen, daß Natriumabietat zu den Kolloidelektrolyten gehört. Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen zeigen zeitliche Änderungen.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Kratky, O. u. H. Sembach-Graz, **Der Verknäuelungsgrad von gelöstem Cellulosenitrat nach der Röntgenkleinwinkelmethode.** (Makromol. Chem. **16,** 115, 1955). (3½ S.)

Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung von 4—8%igen acetonischen Lösungen von Cellulosenitrat gestatten aus dem Übergangsbereich der Streukurve (blendenstreuungsfrei und entschmiert) zwischen dem $1/\vartheta^2$- und dem $1/\vartheta$-Verlauf eine Persistenzlänge von 76 Å zu ermitteln, was einer Länge des statistischen Fadenelements nach W. Kuhn von 152 Å entsprechen würde. Daß das nach A. Peterlin (Makromol. Chemie **9,** 244, 1953) zu erwartende Verschwinden des $1/\vartheta^2$-Bereiches bei kleinen und mittleren Molekulargewichten nicht festgestellt werden konnte, erklären Vff. mit Verfilzung der Moleküle und Dichteschwankungen, die in den verhältnismäßig konzentrierten Lösungen eintreten könnten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Dolmetsch, H. **Native Strukturfragmente in hochpolymeren Zelluloselösungen.** (Melliand Textilber. **36,** 767, 1955). (6 S.)

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen (Vergrößerungen bis 1600fach) wird bewiesen, daß Fällungen hochmolekularer Zellulose, die sowohl in Kupferäthylendiamin wie in Phosphorsäure gelöst gewesen sein kann, faserige Struktur hatten, selbst wenn 1—1,5%ige Lösungen angewendet worden sind. Lösungen von Zellulosenitrat in Azeton zeigen netzartige Struktur der Fällung. Bei starker Vergrößerung zeigen die Fibrillen perlschnurartiges Aussehen; d. h. es besteht wohl ein mechanischer, aber kein lichtmikroskopisch sichtbarer Zusammenhalt zwischen den einzelnen kugeligen Partikeln.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cox, L. A. u. W. K. Mohney-Marcus Hook und Meadville, Pennsylv., USA., **Filtrationsvermögen von Celluloseacetatlösungen.** (Ind. Eng. Chem. **45,** 1798, 1953). (3⅓ S.)

Lösungen von Celluloseacetat wurden mit konstanter Geschwindigkeit filtriert. Der Logarithmus des Druckes steigt nach einer Anlaufperiode linear mit der Zeit an: $\log P = \log P_o + Kt$. K ist unabhängig von der Viskosität der Lösung, falls diese durch Änderung der Temperatur, des Polymerisationsgrades, des Lösungsmittels (Aceton mit verschiedenem Wasserhalt) und des Acetylgehaltes variiert wird. Bei Änderung der Konzentration erhält man konstante K-Werte, wenn die Filtrationsgeschwindigkeit so geändert wird, daß gleiche Geschwindigkeiten hinsichtlich der Abtrennung der festen Verunreinigungen resultieren. K wird vor

allem durch die Menge und Art der Verunreinigungen bestimmt. Bei Mischungen zweier in dieser Hinsicht verschiedener Lösungen verhalten sich die K-Werte additiv. P_0 hängt vorwiegend von der Viskosität der Lösung ab. Einige Ausnahmen von diesem Verhalten werden erörtert.

H. Corte (Mannheim)

Zapf, F.-Freiburg/Br., **Über das Viskositätsverhalten von Holzcellulosenitraten.** (Makromol. Chem. **10,** 35, 1953). (36 S.)

An vier Cellulosenitraten verschiedener Herkunft wurde die Tatsache bestätigt, daß die K_m-Konstante mit steigender Breite der Molekulargewichtsverteilungskurve ansteigt. Holzcellulosen erwiesen sich als uneinheitlicher als Baumwollcellulose. An schonend isolierter Fichtenholzcellulose wurden 3 Maxima in der Molekulargewichtsverteilung festgestellt, ein Befund, der mit der Entstehung der Cellulose in verschiedenartigen Zellen (tracheale, Parenchym- und Sklerenchymzellen) in Zusammenhang gebracht wird.

Cellulosefremde Bestandteile erhöhen die Viskosität konzentrierter Lösungen; der Effekt verschwindet bei Erhöhung der Schubspannung.

Cellulosenitrate werden durch Diazomethan in ätherischer Lösung rasch abgebaut, wobei ein scharfes Maximum beim Polymerisationsgrad 225 auftrat.

H. Corte (Mannheim)

Zapf, F.-Freiburg/Br., **Über Kapok-Cellulose.** (Makromol. Chem. **10,** 71, 1953). (6¼ S.)

Die aus Kapok mit 35% Ausbeute isolierte Cellulose hat eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung wie Holzcellulose. Durch Fraktionierung der Nitrate (12 Fraktionen) wurden Maxima bei Polymerisationsgraden 150, 500 und 1200 gefunden. Die K_m-Konstante der unfraktionierten Cellulose beträgt $31{,}8 \cdot 10^{-4}$. Es wird daraus geschlossen, daß es sich um ein ziemlich uneinheitliches Material handelt, das sich wegen des hohen Gehaltes an Pentosan und Uronsäuren schlecht fraktionieren läßt.

H. Corte (Mannheim)

Münster, A.-Frankfurt a. M., **Statistische Thermodynamik des Systems Kautschuk-Benzol.** (Trans. Faraday Soc. **49,** 1, 1953). (7½ S.)

Die nach der Theorie von Miller und Guggenheim berechneten Werte der Verdünnungsentropie für das System Kautschuk-Benzol sind bei hohen Konzentrationen zu niedrig, bei niedrigen Konzentrationen zu hoch. Ferner kommt der beobachtete Wendepunkt im Konzentrationsverlauf der Verdünnungsentropie bei einem Volumenbruch des Kautschuks von 0,2 nicht heraus. Die letztere Diskrepanz läßt sich dadurch beseitigen, daß das Ausmaß der Knäuelung der Kautschukmoleküle und damit die Zahl der nächst-benachbarten Benzolmoleküle durch einen empirischen Exponentialansatz konzentrationsabhängig gemacht wird. Der so erhaltene Verlauf der Verdünnungsentropie zeigt im ganzen Konzentrationsbereich zu kleine Werte. Diese noch bestehende Diskrepanz wird durch die Störung der im Benzol herrschenden Molekülorientierung infolge der Anwesenheit der gelösten Kautschukmoleküle quantitativ erklärt. Die Berücksichtigung dieser beiden Effekte führt bei geeigneter Wahl der Parameter zur Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

H. Corte (Mannheim)

Pagé, E. J.-Putnam, Connecticut, USA., **Die Fraktionierung von Cellulose.** (Textile Res. J. **23,** 28, 1953). (5 S.)

Durch UV-Bestrahlung von merzerisierter, gebleichter Baumwolle in einem Bewetterungsapparat (Atlas Single Arc Weatherometer) sinkt der mittlere Polymerisationsgrad von 1430 auf 1180 (nach 500 h), bzw. auf 570 (nach 2000 h). Diesem Abbau entspricht ein Abfall der Festigkeit um 11 bzw. 34% nach 500 bzw. 2000 Stunden. Bei einem Rayon-Gewebe waren die entsprechenden Zahlen: mittl. DP vor der Bestrahlung 320, nach 500 Stunden 289 (17% Festigkeitsabfall), nach 2000 Stunden 173 (41% Festigkeitsabfall). Die Molekulargewichtsverteilungskurven zeigten bei beiden Materialien ähnliche Änderungen. Das Maximum nach dem Abbau lag für Baumwolle bei einem Polymerisationsgrad von 235, für regenerierte Cellulose bei 76. Diese Zahlen werden mit der „Grenzcellulose" von Mehta und Pacsu (Textile Res. J. **18,** 387, 1948) in Verbindung gebracht.

H. Corte (Mannheim)

Staudinger, H. und Th. Eicher-Freiburg/Br., **Über Celluloseacetate.** (Makromol. Chem. **10,** 235, 1953). (19 S.)

Drei Celluloseacetate (zwei aus Linters, eines aus Zellstoff hergestellt) wurden aus Aceton mit Wasser fraktioniert und osmotisch in Aceton und Tetrahydrofuran sowie viskosimetrisch in Aceton, Ameisensäure und Essigsäure untersucht. Der Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl Z_η und dem Polymerisationsgrad P entsprach der Gleichung $Z_\eta = K_m P$ mit konstantem K_m. Der K_m-Wert betrug bei den Linters-Acetaten in Aceton $7{,}0 \cdot 10^{-4}$, in Ameisensäure $8{,}2 \cdot 10^{-4}$, in Essigsäure $8{,}1 \cdot 10^{-4}$. Bei Zellstoffacetat betrug er in Aceton ca. $8{,}9 \cdot 10^{-4}$, in Ameisensäure ca. $10{,}3 \cdot 10^{-4}$. Der höhere und zudem merklich schwankende K_m-Wert bei Zellstoffacetat gegenüber Lintersacetat wird darauf zurückgeführt, daß die Zellstoffe keine polymerhomologen Cellulosen darstellen. Die Z_η-Werte wurden bei 20° C, die P-Werte bei 27° C ermittelt.

H. Corte (Mannheim)

Staudinger, H. u. Th. Eicher-Freiburg/Br., **Über die Quellung resp. Inclusion der Cellulose mit niederen Fettsäuren.** (Makromol. Chem. **10,** 254, 1953). (6¾ S.)

Während trockene Cellulose (Linters) mit Benzol-Essigsäureanhydrid und Überchlorsäure als Katalysator bei Zimmertemperatur in 24 Stunden kaum acetyliert wird, tritt nach Inclusion mit Eisessig schon nach 2—3 Stunden vollständige Acetylierung ein. Bei 1 Stunde Inclusionszeit erweist sich Ameisensäure als wesentlich wirksamer im Vergleich zu Essigsäure. Bei 14 Stunden Inclusionszeit sind beide gleich wirksam. Propionsäure und Buttersäure sind in beiden Fällen praktisch unwirksam. Wird jedoch die Cellulose erst in Wasser getaucht und das Wasser dann durch Propion- bzw. Buttersäure verdrängt, so werden auch diese Säuren includiert, und ihre Wirksamkeit ist dann gleich derjenigen von Ameisen- und Essigsäure, d. h. die vollständige Veresterung tritt nach 2—3 Stunden ein. Die Inclusion von Essigsäure wird außer durch längere Behandlungszeiten noch durch Erhöhung der Temperatur und durch Zusatz von Wasser (bis 20%) verstärkt. Zur Deutung dieser Befunde wird angenommen, daß außer Wasser auch Ameisen- und Essigsäure in der Lage sind, die Wasserstoffbrücken der Cellulose zu sprengen (d. h. Quellung zu verursachen), daß je-

doch Propion- und Buttersäure hierzu nicht in der Lage sind, wohl aber in vorgequollene Cellulose includiert werden, d. h. die Quellung aufrechterhalten können (indirekte Quellung).

H. Corte (Mannheim)

Staudinger, H. u. Th. Eicher-Freiburg/Br., **Über Cellulosetriacetylacetate und Celluloseacetat-Acetylacetate.** (Makromol. Chem. **10,** 261, 1953). (18½ S.)

Die Darstellung des Triacetylacetats (TA) und des Mischesters (AA) durch Umsetzung von Cellulose bzw. Celluloseacetat mit Diketen wird beschrieben. Durch polymeranaloge Umsetzungen wird bewiesen, daß beide Verbindungen in Eisessig anfangs molekular gelöst sind. TA neigt leicht zu Vernetzung, was bei konzentrierten Lösungen in Eisessig (ca. 2%) zu einer Erhöhung der Viskosität, bei verdünnten Lösungen (ca. 0,1%) infolge Ausflockens zu einer Erniedrigung der Viskosität im Laufe der Zeit führt. AA ist wesentlich beständiger. Beide Verbindungen werden durch Formaldehyd in unlösliche Produkte übergeführt. Im molekular gelösten Zustand (Eisessig) wurde die K_m-Konstante für TA zu $8{,}45 \cdot 10^{-4}$, für AA zu $8{,}05 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Sie gleicht somit praktisch der K_m-Konstante von Cellulose-2,37-Acetat in Eisessig. Auch das sonstige Löslichkeitsverhalten von TA und AA entspricht weitgehend dem von Celluloseacetat und unterscheidet sich deutlich von dem des Triacetats. Im Laufe der polymeranalogen Umsetzungen wurden die K_m-Konstanten von Cellulosetriacetat in Chloroform zu 4,2 bzw. $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ und von Cellulose in Cuoxam zu $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ neu bestimmt. Der im Vergleich zu früheren Befunden (5,3 bzw. $5{,}0 \cdot 10^{-4}$) niedrigere Wert wird mit der höheren Einheitlichkeit der hier verwendeten Fraktionen erklärt.

H. Corte (Mannheim)

Seehof, J. M. u. S. W. Benson-Los Angeles, **Further Studies of the Interactions of Polar Gases with Solid Proteins and Some Simple Organic Compounds** (Weitere Untersuchungen über die Wechselwirkungen polarer Gase mit festen Proteinen und einigen einfachen organischen Verbindungen). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 2579, 1955). (6 S.)

Die Untersuchung der stöchiometrischen Bindung von Chlorwasserstoff, Ammoniak, Bortrifluorid und Methylamin durch feste Proteine wurde auf verschiedene Proteinarten ausgedehnt und gleichzeitig auch (für Vergleichszwecke) auf einige organische Modellverbindungen. Chlorwasserstoff wird von Arginin, Histidin und Lysin gebunden, wie bereits früher berichtet wurde. Ammoniak wird in der Regel kaum gebunden, während Methylamin weniger als die erwartete Anzahl an freiensauren Gruppen besetzt. Bortrifluorid kann selbst schwachen Lewis-Basen zugesetzt werden, wobei die Bindung hier stark druckabhängig ist. In jedem Falle aber, besonders mit Bortrifluorid, liegt ein starker Einfluß der Teilchenstruktur vor, was auf durch Diffusion gesteuerte Reaktionen hindeutet. Starke und schwache basische Gruppen können in allen Fällen durch Rücktitration unterschieden werden. Die Ergebnisse deuten auf Zwitterionen-Struktur der Reste hin, in der Weise, daß starke Basen als $RCOO^-$, die entsprechenden Säuren als RNH_3^+ vorliegen. Es wird für die Peptidgruppe in Proteinen kleinere Basenstärke festgestellt beim Vergleich mit Nylon, was sich mit der α-Helixstruktur der Proteine verträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tappel, A. L.-Davis, Calif, **Catalysis of Linoleate Oxidation by Copper-Proteins** (Katalyse der Linolat-Oxydation durch Kupfer-Proteine). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **32,** 252, 1955). (2½ S.)

Kupfer-Proteine (gebildet durch Bindung von Kupferionen an Conalbumin, Serum-Albumin oder Caseinat) bildet wirksamere Katalysatoren für die Linolat-Oxydation als Kupfer allein. Als Hauptprodukt fällt konjugiertes Dien-linolat-hydroperoxyd an. Hämocyannin zeigt ähnliche katalytische Aktivität.

Der stärkere Effekt bei der Katalyse der Linolatoxydation durch Kupferproteine gegenüber Kupferionen beruht wahrscheinlich auf der bevorzugten Bildung und stärkeren Stabilität des intermediären Komplexes aus Linolat-Peroxyd und Kupferprotein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drenth, J. u. E. H. Wiebenga, Groningen, **Excelsin, Edestin and Tobacco Seed Globulin Cristalls. Preparation, density and X-ray measurements** (Excelsin, Edestin und Tabaksaatglobulin Kristalle. Darstellung, Dichte und Röntgenmessungen). (Recueil, **74,** 813, 1955). (19 S.)

Die Pflanzenproteine Excelsin, Edestin und das Globulin des Tabaksamens werden aus ihrem Ausgangsmaterial extrahiert und auf Reinheit hin mittels Elektrophorese und der Löslichkeitsmethode nach Northrop und Kunitz getestet. Aus den Lösungen der Reinsustanzen werden dann durch Dialyse gegen Wasser Kristalle gezüchtet. Deren optische Eigenschaften werden untersucht und ihre Dichte bei verschiedenem Wassergehalt bestimmt.

Die Struktur des trockenen Excelsinkristalls kann man als Packung sphäroider Partikel bezeichnen. Die Achsen eines solchen Ellipsoides haben die Dimensionen 83,83 und 80 Å. Die gleiche Struktur wurde auch beim Tabaksamenglobulin gefunden. Hier sind die Größen der Achsen 88,88 und 82 Å. Die Struktur des Edestins zeigt eine kubische Packung spärischer Gebilde. Durchmesser 86 Å.

Bei dem Excelsin war es auch möglich aus dem Röntgendiagramm einige Daten zu erhalten. Die Beugungsbilder ergaben Anhaltspunkte für Zwischenräume bis herab zu 4 Å. Die Lauesymmetrie wurde mit R 3m ermittelt. Für das Excelsin finden sich auch Angaben über das spezifische Volumen. Bei einem Wassergehalt bis 15% liegt dieses um 0,8 ml/g und bei einem Wassergehalt von 15—30% bei 1,0 ml/g.

Die Molekulargewichte der Eiweißkörper wurden aus den experimentellen Daten berechnet und ergaben folgende Werte: Excelsin 303 000 (± 10 000), Edestin 360 000 (± 20 000) und Globulin des Tabaksamens 350 000 (± 20 000).

W. Stamm (Basel)

Cann, J. R. u. R. A. Phelps-Denver, **Binding of Salt Ions by Bovine-γ-Pseudoglobulin** (Bindung von Salzionen durch Rinder-γ-Pseudoglobulin). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 4266, 1955). (4½ S.)

Das Sedimentationsverhalten von Rinder-γ-Pseudoglobulin hängt vom p_H und der jeweils herrschenden Salzkonzentration ab. Während sich im isoelektrischen Bereich schneller sedimentierende Zonen bei sehr kleinen Salzkonzentrationen zeigen, tritt diese Erscheinung in saurer Lösung bei viel höherem Salzgehalt ein. Im ersten Falle wird die Erhöhung der Sedimentationsgeschwindigkeit durch Aggregation verschieden geladener Eiweißmoleküle gedeutet; im zweiten Falle wird angenommen, daß sich nur bei hohen Salzkonzentrationen die Doppel-

schicht bilden kann, welche die starke positive Ladung des Eiweißmoleküls abschirmen kann und die Aggregation ermöglicht. Die Wirksamkeit der Natriumsalze auf die Aggregation steigt vom Chlorid über das Bromid und Nitrat zum Perchlorat. Elektrophoresemessungen ergeben, daß die Salze in der gleichen Reihenfolge den isoelektrischen Punkt von Rinder-γ-Pseudoglobulin zunehmend erniedrigen. Diese Parallelerscheinung könnte mit der Annahme gedeutet werden, daß die Anionen in der angegebenen Reihenfolge zunehmend stark am Eiweißmolekül gebunden werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Harrap, B. S.-Melbourne, **The Molecular Weight of Insulin, Determined by the Surface Balance Technique** (Das Molekulargewicht von Insulin, bestimmt mit Hilfe der Oberflächenwaage). (J. Colloid. Sci. **10**, 351, 1955). (10½ S.)

Unter Anwendung einer Filmwaage mit besonders hoher Empfindlichkeit (etwa $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ dyn/cm) wurden F,A- bzw. FA,F-Kurven (F = Spreitungsdruck, A = reziproke Oberflächenkonzentration) bei einer Reihe von p_H-Werten und Ionenstärken ermittelt. Bei sehr kleinen Oberflächenkonzentrationen deuten alle Kurven auf ein Molekulargewicht (MG) von etwa 6000. Bei größeren Oberflächenkonzentrationen nimmt das scheinbare MG infolge von Assoziation zu. Unterhalb und oberhalb des isoelektrischen Punktes steigt die Assoziation mit zunehmender Ionenstärke an; beim isoelektrischen Punkt ist es umgekehrt. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Ionenstärke nicht nur die Coulombsche Abstoßung, sondern auch die nicht-Coulombschen Anziehungskräfte beeinflußt.

H. Lange (Düsseldorf)

Yang, J. T. u. J. F. Foster-Ames, Iowa, **Intrinsic Viscosity and Optical Rotation of Proteins in Acid Media** („Grenz"-Viskositätszahl und optische Rotation bei Proteinen in saurem Medium). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2374, 1955). (4 S.)

Rinderplasma-Albumin wird starken, reversiblen Strukturänderungen bei der Reduktion des p_H-Wertes seiner Lösungen unterworfen, Ovalbumin dagegen nicht. Um einen vorläufigen Überblick zu erhalten, wurden deshalb 10 weitere Proteine unter ähnlichen Bedingungen untersucht. Von diesen zeigt jedoch nur eines, nämlich γ-Globulin (vom Menschen, Fraktion II) deutliche Tendenz zu ausgeprägter struktureller Expansion in Säure. Manche möglichen Folgerungen daraus für die Immunochemie werden diskutiert. Vom Gesichtspunkte der allgemeinen Theorie über die Enzymaktivierung, die voraussetzt, daß Enzyme zu strukturellen Schwankungen in der Lage sein müßten, wird ferner das Fehlen jeden Hinweises auf Strukturänderungen bei geringem p_H diskutiert. Es wird geschlossen, daß die Ergebnisse nicht als Beweis gegen die Theorie angesehen werden können und es besteht die Möglichkeit, daß Enzyme solche Effekte unter anderen Bedingungen zeigen können, besonders im alkalischen Medium.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Benson, S. W. u. R. L. Richardson-Los Angeles, **A Study of Hysteresis in the Sorption of Polar Gases by Native and Denatured Proteins** (Untersuchung der Hysterese bei der Sorption polarer Gase durch natives und denaturiertes Protein). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2585, 1955). (5 S.)

Eine verbesserte McBain-Sorptions-Waage wurde benützt zur Aufnahme der Absorptions-Desorptions-Isothermen verschiedener polarer Gase an nativen und wärmenaturierten Proteinen bei 25° und 40° C. Das relative Adsorptionsvermögen von Eieralbumin und Rinderplasma-Albumin zeigt bei den folgenden Dämpfen stets die gleiche Reihenfolge: Wasser > Äthanol > Äthyläther > Äthylchlorid. Die sorbierte Menge nimmt deutlich ab, wenn die Fähigkeit des Adsorbates zur Bildung von Wasserstoffbindungen mit dem Adsorbens, dem festen Protein, nachläßt. Das gleiche Ergebnis war mit wärmedenaturiertem Eieralbumin festzustellen Die Reihe: Methanol, Äthanol und i-Butanol zeigte an Eieralbumin bei 25° C merkliche Abnahme der sorbierten Menge mit steigender Molekülgröße des Adsorbates. Sämtliche Isothermen zeigten Hysterese-Schleifen, die zur gesamten adsorbierten Menge und zum Volumen des Adsorbates in Beziehung gesetzt werden konnten. Die Hystereseschleifen waren gut reproduzierbar, sogar noch nach drei aufeinanderfolgenden Kreisläufen und die Meßpunkte zeigten in 10—40 Stunden-Perioden nur geringfügige Streuung. Der Umsatz an freier Energie beim Durchlaufen einer Hysterese-Schleife wurde mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung berechnet. Die Werte, ausgedrückt in kcal./Mol Protein, für Eieralbumin bei 25° C betrugen: Wasser: 66; Methanol: 118; Äthanol: 79 und Äthylchlorid: 38. Die Berechnung der Adsorptions- und Desorptionswärmen mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung zeigte für Äthanol an Eieralbumin ganz normales Verhalten, im Gegensatz zu den früher für Wasserdampf an Rinderplasma-Albumin berichteten Werten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saroff, H. A., G. I. Loeb u. H. A. Scheraga-Ithaca, **Low and High p_H-Effects in Serum Albumin** (Einflüsse von niedrigen und hohen p_H-Werten auf Serum-Albumin). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2908, 1955). (1½ S.)

Heterogenität der Struktur kann eine Rolle für das Verhalten des Proteins spielen, was früher nicht beachtet wurde. So wird eine Reihe von Interpretationen fraglich, die monodisperses Serum-Albumin voraussetzten. Jedoch ist bei menschlichem, wie auch bei Rinderserum-Albumin bei niedrigen, wie auch bei hohen p_H-Werten Heterogenität zu beobachten. Im gegenwärtigen Augenblick kann aber noch nicht entschieden werden, ob die anomale Reaktivität des Serum-Albumin bei hohem und niedrigem p_H auf eine Vergrößerung des Moleküls zurückzuführen ist, oder auf die reversible Bildung und Spaltung von inneren Wasserstoff-Bindungen. Möglicherweise liegen auch beide Effekte gleichzeitig vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Talibudeen, O.-Harpenden, **Complex Formation between Montmorillonoid-Clays and Amino-Acids and Proteins** (Komplexbildung zwischen Montmorillonit-Tonen und Aminosäuren und Proteinen). (Trans. Far. Soc. **51**, 582, 1955). (8½ S.)

Die Stabilität der Komplexe, die von Montmorillonit mit Aminosäuren und Proteinen gebildet werden, steigt an in dem Maße, wie die Kationen-Natur des Zwitterions überwiegt. Genaue Messungen der d(001)-Abstände der Komplexe wird ermöglicht durch die Verwendung von orientierten Montmorillonit-Flocken zur Adsorption. Der Unterschied zwischen der beobachteten und der berechneten van der Waals-Schichtdicke der adsorbierten Aminosäuremoleküle wird auf Wasserstoffbindungen des Typus C-H...O zurückgeführt. Diese In-

formation wird benützt, um die wirkliche Dicke von einfachen und Doppellagen der Proteine abzuleiten, wobei das Ergebnis der Stärke von einer, bzw. zwei enggepackten Polypeptidketten des β-Keratin-Typus entspricht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laidler, K. J.-Washington, **The Influence of p_H on the Rates of Enzyme Reactions Part 1. General Theory** (p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit von Enzym-Reaktionen: Teil 1. Allgemeine Theorie). (Trans. Far. Soc. **51**, 528, 1955). (12 S.)

Die exakten Zustandsgleichungen wurden angesetzt und für den Fall gelöst, daß ein Enzym in drei Ionisationszuständen vorliegt, nämlich EH_2, EH und E, das Substrat aber in einem Ionisationszustand verbleibt und einen binären Komplex (EH_2S, EHS und ES) mit jeder Form des Enzyms bildet. Die entstehenden Gleichungen sind ziemlich kompliziert, aber sie lassen sich dann, wenn das entstehende Produkt hauptsächlich durch EHS gebildet wird, bei jeder der vier folgenden Bedingungen auf eine einfache Form bringen: 1. ein Gleichgewicht zwischen Enzym, Substrat und Komplex vorliegt, 2. die Bindung des Substrates steht in Konkurrenz mit den Ionisationszuständen, 3. die Ionisationsprozesse verlaufen hinreichend schnell im Vergleich zur Aufnahme und Ausscheidung des Substrates oder Produktes, und obendrein ist die Bildungsgeschwindigkeit für EHS viel größer als die Bildungsgeschwindigkeit für EH_2S und ES, oder 4. die Substratkonzentration ist groß.

Die Geschwindigkeitsgleichungen werden abgeleitet für die drei Fälle bei denen das Produkt hauptsächlich aus EH_2S bzw. ES, zusätzlich zum Falle für EHS, gebildet wird und die entsprechenden Bedingungen untersucht, unter denen die Gleichungen einfache Formen annehmen. Auch wurde versucht, den Fall einer Ionisation des Substrates zu behandeln. Die erhaltene Gleichung wird dabei aber äußerst kompliziert und konnte nicht vereinfacht werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laidler, K. J.-Washington, **The Influence of p_H on the Rates of Enzyme Reactions. Part. 2. The Nature of the Enzyme-Subtrate Interaction** (p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit von Enzym-Reaktionen. Teil 2. Die Natur der Enzym-Substrat-Wechselwirkung). (Trans. Far. Soc. **51**, 540, 1955). (10 S.)

Die in der vorhergehenden Arbeit (Teil 1) abgeleiteten Gleichungen werden im Hinblick auf die Arten der Bindung zwischen Enzym und Substrat diskutiert. Geschwindigkeitsgleichungen werden abgeleitet und der Analysenweg für die Auswertung der Geschwindigkeitsdaten in Abhängigkeit vom p_H formuliert. Es konnte gezeigt werden, daß die Michaelis-Konstante p_H-unabhängig ist; im sauren, wie auch im alkalischen Gebiet steht der Michaelis-Komplex im Gleichgewicht mit Enzym und Substrat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laidler, K. J.-Washington, **The Influence of p_H on the Rates of Enzyme Reactions. Part 3.-Analysis of Experimental Results for Various Enzyme Systems** (p_H-Einfluß auf die Geschwindigkeit von Enzym-Reaktionen. — Teil 3. — Analyse der experimentellen Ergebnisse für verschiedene Enzym-Systeme). (Trans. Far. Soc. **51**, 550, 1955). ($11^1/_3$ S.)

Unter Verwendung der in den Teilen 1 und 2 der Arbeit beschriebenen Methodik wurde eine Analyse der in Abhängigkeit vom p_H aufgenommenen Geschwindigkeitsdaten durchgeführt für die folgenden Enzyme: Pepsin, Chymotrypsin, Cholinesterase, Acetylcholinesterase, Zuckerase, Histidase, Säure-Phosphatase, Urease, Fumarase, Arginase und Pterin-Oxydase. Verschiedene pK-Werte für Enzyme und Enzym-Substrat-Komplexe wurden abgeleitet und bestimmte Schlußfolgerungen gewonnen hinsichtlich der Natur des Enzym-Substrat-Komplexes und seines schließlichen Zerfalles. In gewissen Fällen, wo die Daten in genügender Weise vorliegen, werden spezifische Vorschläge für den Mechanismus gemacht.

Pferdeserum-Cholinesterase zeigt abweichendes Verhalten dadurch, daß hier der basische Komplex ES weiterreagiert und nicht EHS, wie in sämtlichen übrigen Fällen. Bei sechs Systemen (Pepsin, Acetylcholinesterase, Zuckerase-Zucker, Zuckerase-Raffinose, β-Amylase und Urease) wird angenommen, daß nur die basische Gruppe in EH bei der Bildung des Michaelis-Komplexes beteiligt ist, während die saure nur beim Zerfall mitwirkt. In den anderen Fällen scheint die Bindung im Michaelis-Komplex durch die saure Enzymgruppe bewirkt zu sein, aber keine Beobachtung deutet darauf hin, daß sie allein die Bindung verursacht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bernhard, S. A.-Cambridge, Engl., **A Simple Model of Molecular Specifity in Enzyme-Substrate Systems. II. The Correlation of the Michaelis Constant with the Inhibition Constant** (Ein einfaches Modell für die molekulare Spezifität in Enzym-Substrat-Systemen. II. Die Beziehung der Michaelis-Konstanten zur Inhibitionskonstanten). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1973, 1955). ($1^1/_2$ S.)

Die durch Enzyme katalysierte Hydrolyse von zwei Substraten RX und RX' wird beschrieben. Das Verhältnis der Hydrolysegeschwindigkeit unterscheidet sich in dem Ausmaße, daß $k >> k'$, und es wird festgestellt, daß RX' in Konkurrenz die Hydrolyse von RX inhibiert. So ist deshalb die Inhibitionskonstante KK_I', zu messen. Die Konstanten $K_I = [E]\,[I] / [EI]$ und $K'_M = [E]\,[S'] / [ES']$ sind numerisch gleich im Falle Trypsin-Benzoyl-L-Argininamid (wo I = S'). Die letztere Konstante (K'_M) schließt notwendigerweise die Zersetzungsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat-Komplexes ein, während es bei K'_I nicht der Fall ist. Die Tatsache, daß die beiden Konstanten gleiche numerische Werte haben, schließt ein, daß k'_2 (die Dissoziationsgeschwindigkeit des Komplexes aus freiem Enzym und reagierender Substanz) viel größer ist als k'_3 (die Zersetzungsgeschwindigkeit des Komplexes) oder ebenso, daß die Zahl der stabilen Wechselwirkungen zwischen Enzym und Substrat sehr begrenzt ist. Ein Beweis für die frühere Hypothese wird gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steele, R.-Princeton, **The Reaction of Formaldehyde with Cellulose** (Die Reaktion von Formaldehyd mit Zellulose). (Text. Res. J. **25**, 545, 1955). ($3^3/_4$ S.)

Aus Untersuchungen im Infrarot ergibt sich, daß die Einwirkung von Formaldehyd von einer Abnahme der Zahl der freien Hydroxylgruppen begleitet ist, daß bei der Vernetzung eher Methylengruppen als Polyoxymethylenketten entstehen und daß das überschüssige Formaldehyd entweder molekular adsorbiert wird oder in Form eines unbekannten Polymeren vorliegt, welches freie Aldehydgruppen enthält.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tsuchiya, H. H., N. N. Hellman, H. J. Koepsell, J. Corman, C. S. Stringer, S. P. Rogovin, M. O. Bogard, G. Bryant, V. H. Feger, C. A. Hoffman, F. R. Senti u. R. W. Jackson-Peoria, **Factors Affecting Molecular Weight of Enzymatically Synthesized Dextran** (Faktoren, die das Molgewicht ensymatisch synthetisierter Dextrane beeinflussen). (J. Am. Chem. Soc. **77,** 2412, 1955). (7 S.)

Dextran, welches fermentativ von Leuconostoc Mesenteroides NRRL B 512 gebildet wird, kann im Molekulargewicht stark variieren. So beeinflußt z. B. die Anfangskonzentration an Sucrose das Molekulargewicht und den Ertrag an neugebildeter Substanz. Bei einer Anfangskonzentration von 10% wurde ein Dextran von hohem Molekulargewicht erhalten, das bereits vollständig in 38% Äthanol ausfiel. War dagegen die Anfangskonzentration etwa 70%, so fiel das Entstehungsprodukt erst in 51% Alkohol aus. — In Gegenwart von Maltose entstehen Oligosaccharide und Dextran von niederem Molekulargewicht. Das Endprodukt fällt hierbei erst in 50% Äthanol aus. Ferner konnten Trisaccharide — ähnlich der Panose — gefunden werden. Dextran selbst kann nun bei diesem Fermentprozeß als Acceptor zur Anlagerung weiterer Kohlehydrateinhei ten dienen und so zu einem Polysaccharid von hohem Molekulargewicht (50 000—100 000) anwachsen. Die Verff. glauben folgenden Enzymmechanismus vorschlagen zu können: 1. Bildung eines Enzym-Acceptor Komplexes, 2. Anwachsen der Verbindung durch Reaktionen zwischen dem erwähnten Komplex und Sucrose mit Übertragung eines Glucosyl-Restes zu dem erstgenannten Komplex, 3. Beendigung der Molekülbildung durch Abdissoziation des Enzyms von der Acceptorkette.

W. Stamm (Basel)

b) Synthetische Makromoleküle

Arnold, R. u. S. R. Caplan-Johannesburg, **Solutions of Polymethacrylic Acid. — Part 1. — Molecular Weights and Second Virial Coefficients of the Undissociated Acid** (Lösungen von Polymethacrylsäure. — Teil 1. — Molekulargewichte und 2. Virial-Koeffizienten der undissoziierten Säure). (Trans. Far. Soc. **51,** 857, 1955). (6½ S.)

Methacrylsäure wurde polymerisiert unter Verwendung von Wasserstoffperoxyd + zweiwertigem Eisen als Initiator-System. Aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffperoxydes wurden die Molekulargewichte der gebildeten polymeren Fraktionen berechnet. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den durch Lichtstreuung bestimmten Molekulargewichten. Messungen des osmotischen Druckes in salzsauren Lösungen von Polymethacrylsäure in Verbindung mit Bestimmungen der Viskosität des Natrium-Salzes in 2n-Natriumnitrat-Lösung führen zur Beziehung: $[\eta] = 4{,}49 \times 10^{-4} M^{0{,}65}$. Bei Molekulargewichtsbestimmungen wurde beträchtliche Variation der Werte für den 2. Virial-Koeffizienten festgestellt. Die Ursache hierfür konnte nicht ermittelt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Arnold, R. u. S. R. Caplan-Johannesburg, **Solutions of Polymethacrylic Acid. — Part 2. — Molecular Dimensions of the Dissociated Acid** (Lösungen von Polymethacrylsäure. — Teil 2. — Molekulare Dimensionen der dissoziierten Säure). (Trans. Far. Soc. **51,** 865, 1955). (8¼ S.)

Die Winkelabhängigkeit des Streulichtes von wäßrigen Polymethacrylsäurelösungen, die bis zu verschiedenen Stufen neutralisiert waren, wurde bei Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen an Kaliumchlorid bestimmt. Mit steigender Konzentration durchläuft die Streuintensität zunächst ein Minimum und anschließend ein Maximum. Dies bestätigt die Vermutung von Oth und Doty, daß, wenn das System gegen unendliche Verdünnung tendiert, der effektive Durchmesser der Gegenionen-Wolke bis zu einem bestimmten Grenzwert ansteigt. Die unorthodoxe Konzentrationsabhängigkeit erschwert die Bestimmung der Molekülgröße; nichtsdestoweniger stimmen die Ergebnisse mit der Hermans-Overbeek-Theorie überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sturtevant, J. M.-New Haven, Conn., **The Heat of Hydrolysis of Poly-L-lysine** (Die Hydrolysenwärme von Poly-L-Lysin). (J. Amer. Chem. Soc. 77, 1495, 1955). (3¾ S.)

Die durch Trypsin katalysierte Hydrolyse von Poly-L-Lysin wurde kalorimetrisch untersucht. Die Hydrolysenwärme in Tris-(hydroxymethyl-)Aminomethan (THAM) -Puffer bei $p_H = 7{,}6$ beträgt $\Delta H_{298} = -320 \pm 7$ cal pro Rest. Da THAM eine Ionisationswärme (+ 10930 cal pro Mol) von annähernd gleichem Werte wie die α-Aminogruppe der Lysin-Peptide hat, kann diese Wärme der Hydrolyse-Reaktion zugerechnet werden, die völlig geladene Produkte liefert. Experimente in ungepufferter Lösung unter Verwendung von Natronlauge zur Konstanthaltung des p_H-Wertes zeigen eine Hydrolyse von 0,26 Bindungen pro Rest, so daß die durchschnittliche Hydrolysenwärme —1240 cal pro hydrolysierte Bindung beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Würstlin, F. u. H. Klein-Ludwigshafen, **o-Phthalsäuredialkylester als PVC-Weichmacher.** (Makromol. Chem. **16,** 1, 1955). (8½ S.)

Untersucht wird die Abhängigkeit der Weichmachereigenschaften vom strukturellen Bau des Weichmachermoleküls. Zur Untersuchung gelangten alle Di-n-Alkylester der o-Phthalsäure vom Äthanol bis zum n-Dodecanol, sowie die o-Phthalsäureester verschiedener verzweigter Alkohole, insgesamt 38 Ester. Die Weichmacherwirkung wird im allgemeinen durch Verschiebung gewisser Eigenschaftskurven des PVC nach niederen Temperaturen ermittelt. Bevorzugt wurde die dielektrische Meßmethode, mit der Kurven des $tg\delta = f(T)$ erhalten wurden. Verglichen werden nicht nur Ansätze mit gleichen Gewichtsverhältnissen, sondern vor allem solche mit der gleichen molaren Konzentration $c = 0{,}1$, bei denen erst das Wesen der Weichmachung zum Ausdruck kommt. Nach den Ergebnissen werden in der Viskosität des reinen Weichmachers, sowie in der Weichmacher-Wirksamkeit Äußerungen des strukturellen Baus der Weichmachermoleküle gesehen. Es wird angenommen, daß die niederen n-Alkyl- und im allgemeinen die verzweigten Alkylester molekulardispers auftreten. Die Beweglichkeit der Alkyle und ihre Fähigkeit, sich der Kugelgestalt anzupassen, spielen bei der Weichmachung eine Rolle. Die Weichmacher-Wirksamkeit ist daher umso höher, je größer die innere Beweglichkeit im Weichmachermolekül ist. Die Weichmacher-Wirksamkeit ΔT wird zur Viskosität η_{20} der reinen Weichmacher in Beziehung gesetzt

$$\Delta T = f(\log \eta_{20})$$

Die sich daraus ergebenden Zusammenhänge zwischen strukturellem Aufbau und der Weichmacher-Wirksamkeit werden diskutiert.

A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. H. Lechtenböhmer-Freiburg, **tionelle Peroxyde als Initiatoren der Vinylpolymerisation.** (Makromol. Chem. **16,** 36, 1955). (14 S.)

Wird Methacrylsäuremethylester (MMA) mit bifunktionellen Peroxyden wie Adipinsäureperester oder Dimethyl-hexin-bis-hydroperoxyd zur Polymerisation angeregt, so erhält man Polymerisate, deren Viskositätszahlen nicht höher liegen als diejenigen der Polymerisate, die bei der Anregung durch Benzoylperoxyd entstehen. Eine Polymerisationsauslösung durch Biradikale tritt also nicht ein. Die Darstellung einiger funktioneller Peroxyde wird beschrieben und die Initiatorwirkung folgender Verbindungen bei der Blockpolymerisation des MMA näher untersucht: Polyacrylsäure-tert.-butylperester, Polyacrylyl-benzoylperoxyd, Mischpolymerisate aus MMA und Isopropenylhydroperoxyd. Bei Initiierung mit diesen Peroxyden sind Polyradikale und Monoradikale wirksam. Es entstehen Gemische aus hochmolekularen, verzweigten Molekülen und relativ kleinen, linearen Molekülen.

A. Giller (Wiesbaden)

Hahn, W. u. H. Hechtenböhmer-Freiburg, **Die Peroxydation von Polystyrol und Poly-p-isopropylstyrol.** (Makromol. Chem. **16,** 50, 1955). (15 S.)

2—5%ige Polystyrollösungen ließen sich durch Einleiten von Sauerstoff praktisch nicht peroxydieren. Im Gegensatz dazu konnte aus Poly-p-isopropylstyrol, das in Dioxan gelöst war, nach 400 Std. Sauerstoffeinleitungsdauer bei 75° ein Produkt mit 15,5% Sauerstoff isoliert werden. Der Sauerstoff ist nur zum Teil peroxydisch gebunden. Die Bildung von Hydroperoxydgruppen wurde durch die Bildung von Aceton bei der säurekatalysierten Spaltung nachgewiesen. Mit peroxydiertem Poly-p-isopropylstyrol wurden Versuche zur Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) durchgeführt. Mit steigendem Sauerstoffgehalt des Initiators wird die Polymerisation von MMA stärker beschleunigt. Die Untersuchung der Initiatorwirksamkeit in Abhängigkeit von der Konzentration ergab, daß das $\sqrt{c}$-Gesetz erfüllt ist. Beim thermischen Zerfall der Initiatoren entstehen Poly- und Monoradikale, dementsprechend enthalten die Polymerisate stark verzweigte und nicht oder nur wenig verzweigte Anteile.

A. Giller (Wiesbaden)

Chapiro, A. u. E. Migirdicyan-Paris, **Sur la polymérisation du Méthacrylate de Méthyle par les rayons** γ. (Über die Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters durch γ-Strahlen).Lettre a la rédaction. (J. Chim. Phys. **52,** 439, 1955). ($1^1/_2$ S.)

Mit Methacrylsäuremethylester gefüllte Dilatometer werden bei 19° C in verschiedenen Entfernungen von zwei Strahlungsquellen von 25 Curie ^{60}Co und 0,275 Curie Ra aufgestellt. Der Ablauf der Polymerisation wird dilatometrisch gemessen. Die Ergebnisse wurden in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Für kleine Intensitäten liegen die Werte für die Polymerisationsgeschwindigkeit auf einer Geraden der Neigung 0,5. Für höhere Intensitäten wird — wie auch früher bei Styrol festgestellt — eine Abweichung vom $I^{1/2}$-Gesetz gefunden. Für die Molekulargewichte ist die Abweichung vom $I^{1/2}$-Gesetz trotz starker Streuung der Werte noch viel deutlicher. Nur die Werte für die kleinsten Intensitäten liegen in der Nähe einer Geraden mit der Neigung -0,5. Experimentell erhält man für die Werte ein Gesetz $I^{-0,26}$

A. Giller (Wiesbaden)

Imoto, M., T. Otsu u. T. Ota-Osaka, **Kinetics of the Polymerisation of Styrene Catalyzed by Benzoyl Peroxide and Dimethylaniline.** (Die Kinetik der durch Benzoylperoxyd und Dimethylanilin katalysierten Polymerisation des Styrols). VIII. Über die Vinylpolymerisation. (Makromol. Chem. **16,** 10, 1955) (11 S.).

Kinetische Studien bei der Blockpolymerisation von Styrol bei 50° C ergaben, daß bei Anregung durch Benzoylperoxyd (Bz_2O_2) und Dimethylanilin (DMA), die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation (R_o) mit der Menge des zugesetzten DMA zunimmt. Nach einer gewissen Zeit nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab und wird nahezu Null. Es gilt:

$$R_o = K\,(Bz_2O_2)^{1/2}{}_o\,(DMA)^{1/2}{}_o$$

Es wird angenommen, daß das anregende Radikal durch eine Reaktion des Benzoylperoxyds mit DMA gebildet wird. Aus kinetischen Messungen wird die Initiatorwirksamkeit von Benzoylperoxyd in Gegenwart von DMA berechnet. Es ist in diesem System als Initiator weniger wirksam als bei der Polymerisation ohne DMA. Nur 25% der Radikale, die bei der Zersetzung von Benzoylperoxyd entstehen, tragen zur Polymerisation des Styrols bei, d. h. die Hälfte der gebildeten Benzoatradikale reagiert nicht mit dem Monomeren.

Die Reaktionsprodukte von Benzoylperoxyd mit DMA in Styrollösung bei 50° C wurden nach der Horner'schen Methode untersucht und aus den Mengen der isolierten Produkte Rückschlüsse auf die Initiatorwirksamkeit des Benzoylperoxyds gezogen. Sie errechnet sich zu 0,29 in guter Übereinstimmung mit dem kinetisch ermittelten Wert von 0,25.

A. Giller (Wiesbaden)

Mahadevan, V. u. M. Santhappa-Madras, **Rates of Initiation and Chain Transfer Constants in the Polymerization of Methyl Acrylate** (Initiierungsgeschwindigkeiten und Kettenübertragungskonstanten bei der Polymerisation von Acrylsäuremethylester). (Makromol. Chem. **16,** 119, 1955). ($20^1/_2$ S.)

Es wird berichtet über die Natur der Blockpolymerisation von Acrylsäuremethylester (AM) bei 50 bis 75° C unter verschiedenen Bedingungen mit Benzoylperoxyd (Bz_2O_2), Ditertiär-Butylperoxyd (DTBP), tertiär Butylhydroperoxyd (TBHP) und Methyläthylketon-Peroxyd (MEKP) als Katalysator. Weil bei früheren Polymerisationen von AM mit Bz_2O_2, oder reinem AM oft Induktionsperioden und manchmal Selbstbeschleunigungen beobachtet wurden, ist hier mit einer 50%igen Lösung des Monomeren in Äthylacetat gearbeitet worden. Infolge der Beschränkung auf eine Stunde Polymerisationszeit und 1—10% Umsatz betrug die Änderung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante nur $\pm$ 5%. Es wird daher angenommen, daß hier der Abfall der Katalysatorwirksamkeit und die Selbstbeschleunigung minimal sind.

Ermittelt wurden die Initiierungsgeschwindigkeiten und die Übertragungskonstanten für die Reaktion zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Monomeren, bzw. dem eingesetzten Katalysator, die Temperaturkoeffizienten für die Geschwindigkeitskonstante, die Werte für die Initiatorwirksamkeit und für die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation.

Hinsichtlich der Initiierungsgeschwindigkeit sind Bz_2O_2, MEKP, TBHP von angenähert gleicher Wirksamkeit. DTBP initiiert wesentlich schwächer als Bz_2O_2. Einige der erhaltenen Werte werden mit den

entsprechenden Werten aus der Literatur für die Polymerisation von Styrol und Methacrylsäuremethylester verglichen. Weiterhin werden verglichen die errechneten und die gefundenen Kettenlängen der Polymeren. Es wird festgestellt, daß sich AM bei der Blockpolymerisation in verschiedener Hinsicht ähnlich wie Styrol verhält.

A. Giller (Wiesbaden)

Vaidhyanathan, V. S. u. M. Santhappa-Madras, **Chain Transfer Reactions and the Nature of Initiation in the Polymerization of Styrene** (Kettenübertragungsreaktionen und die Natur der Initiierung bei der Polymerisation von Styrol). (Makromol. Chem. **16,** 140, 1955). (16½ S.)

Bei der Polymerisation von Styrol in organischen Säuren, Alkoholen und Ketonen wurden die Übertragungsreaktionen und die Natur der Katalysatorwirksamkeit untersucht und exakte Beziehungen zwischen der Gesamtgeschwindigkeit der Polymerisation und der Katalysatorkonzentration oder dem Verhältnis (Lösungsmittel/Monomer) ermittelt.

Die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten für die Übertragungskonstanten ergaben nur für Essigsäure und Propionsäure positive Effekte, die Alkohole lieferten dagegen keine reproduzierbaren Werte. Bei der thermischen Polymerisation von Styrol in Essigsäure, Propionsäure, Isobutanol usw. sinkt die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit oft mit ansteigendemLösungsmittel/Monomerverhältnis schneller als sich aus der Abnahme der Konzentration des Monomeren erklären läßt. Für jedes Lösungsmittel wird ein kritisches Lösungsmittel/Monomerverhältnis angegeben, bei dessen Überschreitung die Polymerisation inhibiert wird.

Es wird angenommen, daß die aus der Übertragung resultierenden Lösungsmittelradikale stabil sind und nur schwer Sekundäranregungen veranlassen. Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche von Styrol in Toluol bei 80—100° mit den Katalysatoren Benzoylperoxyd, Methyl-Äthylketonperoxyd tert. Butylhydroperoxyd und Ditert. Butylperoxyd lassen es möglich erscheinen, daß die Rekombinationsreaktionen der aus den Katalysatoren gebildeten primären Radikale wichtiger sind als ihre Initiierungsreaktionen. Aus den Messungen der Polymerisationsgeschwindigkeiten und der Polymerisationsgrade wurden die Initiierungsgeschwindigkeiten der katalysierten Polymerisation von Styrol in Toluol bei 80° C ermittelt.

A. Giller (Wiesbaden)

Katchalski, E., Y. Shalitin u. M. Gehatia-Rehovot, Israel, **Theoretical Analysis of the Polymerization Kinetics of N-Carboxy-α-amino Acid Anhydrides** (Theoretische Analyse der Kinetik der Polymerisation von N-Carboxy-α-Aminosäureanhydriden). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1925, 1955). (10 S.)

Die Polymerisation wird in eine Startreaktion mit der Konstanten k_1, eine Fortpflanzungsreaktion mit der Konstanten k_2 und zwei Abbruchreaktionen mit den Konstanten k_3 und k_4 unterteilt. Die Formeln für die einzelnen Phasen werden abgeleitet. Behandelt werden drei spezielle Fälle. Fall 1, $k_1 = k_2$; $k_3 = k_4 = 0$. Die hier aufgestellten Formeln stimmen u. a. mit den von Flory abgeleiteten Formeln für die Polymerisation von Äthylenoxyd überein. Fall 2, $k_1 = k_2$; $k_3 = k_4 = 0$. Die Formel für diesen Fall ist identisch mit der von anderen Autoren abgeleiteten Formel für die katalysierte Polymerisation von N-Carboxy-α-phenylalaninanhydrid. Fall 3, $k_1 = k_2$; $k_3 = k_4$. Die Änderung der Molekulargewichtsverteilung der wachsenden und beendeten Ketten in Abhängigkeit von der Zeit wurde berechnet, wobei für k_3 und k_4 besondere Werte angenommen wurden.

Die Molekulargewichte der beendeten Ketten verteilen sich über einen großen Bereich. Im Gegensatz dazu konzentrieren sich die Molekulargewichte der unbeendeten Ketten auf den Bereich der hochmolekularen Fraktion der Polymeren.

Für die Auswertung von k_1, k_2, k_3 und k_4 werden mögliche Methoden vorgeschlagen.

Die notwendigen Bedingungen zur Herstellung von Poly-α-Aminosäuren mit hohem Molekulargewicht werden erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Scholtan, W.-Wuppertal-Elberfeld, **Über die Adsorptionsfähigkeit wasserlöslicher polymerer Verbindungen, insbesondere von Polyvinylpyrrolidon.** (Makromol. Chem. **11,** 131, 1953). (99½ S.)

Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist ähnlich wie Serumalbumin in der Lage, in wäßriger Lösung Farbstoffe zu adsorbieren. Die Adsorption wird experimentell durch Dialyse-, Verteilungs- und Elektrophorese-Versuche untersucht. Das Adsorptionsvermögen wird durch die Bindungsenergie und die maximale Bindungskapazität gekennzeichnet. Am Beispiel des Farbstoffes Methylorange wird der Einfluß einiger Faktoren auf das Adsorptionsvermögen geprüft mit folgendem Ergebnis: Die Ionenstärke, die PVP-Konzentration und der p_H-Wert (5,7 bis 8,1) sind ohne Einfluß. Mit steigendem Molekulargewicht des PVP nimmt die Bindungsenergie zu (auch für Echtrot E und Meta-Benzopurpurin 4 B bestätigt), die maximale Bindungskapazität (Gewichtsbasis) dagegen nimmt für Echtrot E ab. Die Temperaturabhängigkeit der Bindungskonstanten zeigt, daß die Adsorption exotherm ist.

Die Farbstoffadsorption ist stark von der Struktur des Farbstoffes abhängig. Kationische Farbstoffe werden nicht gebunden, außer wenn OH- oder NH_2-Gruppen vorhanden sind, die zur Wasserstoffbrükkenbindung befähigt sind. Bei Fehlen solcher Gruppen können anionische Farbstoffe auf Grund ihrer Ladung gebunden werden. Besonders gut werden Benzidinfarbstoffe adsorbiert.

Auch andere Hochpolymere können Farbstoffe binden. Heteropolare Polymere (Polyacryl-Kautschuksulfosäure) binden vor allem Farbstoffkationen, homöopolare Polymere (Polyäthylenoxyd (Polyäthyäthylenoxyd, Polyäthylenimin, Polyvinylalkohol) binden wie PVP Farbstoffanionen oder Farbstoffe mit OH- und NH_2-Gruppen (durch Wasserstoffbrückenbindung).

Das Adsorptionsvermögen eines PVP-Albumin-Gemisches entspricht der Theorie (Berechnung des Dreikomponentensystems aus den Daten der Zweikomponentensysteme).

H. Corte (Mannheim)

Arlman, E. J. u. W. M. Wagner-Amsterdam, **Volumenkontraktion und Umwandlung bei der Blockpolymerisation von Vinylidenchlorid und Vinylchlorid.** (Trans. Faraday Soc. **49,** 832, 1953). (3½ S.)

Die Polymerisation von Vinylidenchlorid und Vinylchlorid wurde dilatometrisch und außerdem durch Auswiegen des Polymerisats verfolgt. Der Proportionalitätsfaktor wurde zur Bestimmung der Dichte des Polymerisats benutzt. Die so gefundenen Werte sind höher als die mit dem Pyknometer gefundenen und lassen den Schluß zu, daß das Poly-

merisat im Falle des Vinylidenchlorids kristallin, im Falle des Vinylchlorids mit dem Monomeren gequollen ist. H. Corte (Mannheim)

Watson, W. F.-Welwyn Garden City, Herts, England, **Kettenlängenverteilungsfunktionen während der Polymerisation.** (Trans. Faraday Soc. **49,** 842, 1953). (6 S.)

Auf Grund statistischer Überlegungen werden fast ohne Benutzung detaillierter Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus einfache allgemein gültige Verteilungsfunktionen für die Polymerisationsgrade der momentan entstehenden polymeren Moleküle abgeleitet. Durch Intregation werden hieraus die Gesamtverteilungsfunktionen erhalten, die vorliegen, wenn die Polymerisation von der Konzentration M_0 des Monomeren bis zur Konzentration M ($< M_0$) fortgeschritten ist. Je nach dem Mechanismus des Kettenabbruches werden verschiedene Formeln erhalten, in denen jeweils als Parameter nur der Quotient $\beta = r_t/r$ aus der Geschwindigkeit der Erzeugung von Radikalen und der Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt. Bei Kettenabbruch ohne Vereinigung von polymeren Radikalen resultiert für die Konzentration an Molekülen vom Polymerisationsgrad x z. B.

$$M_x = \int_M^{M_0} \beta^2 x \exp(-\beta x)\, dM.$$

Erfolgt der Kettenabbruch vorwiegend durch Vereinigung von Radikalen, erhält man

$$M_x = 4 \int_M^{M_0} \beta^3 x \exp(-2\beta x)\, dM.$$

usw. Für manche Fälle lassen sich die Integrale geschlossen auswerten oder auf tabellierte Funktionen zurückführen. Der Fall der Mischpolymerisation wird ebenfalls behandelt.

H. Corte (Mannheim)

Flory P. J.-Ithaca, **Theory of Crystallisation in Copolymers** (Theorie der Kristallisation von Kopolymeren). (Trans. Far. Soc. **51,** 848, 1955). (9 S.)

Für ein Kopolymer, dessen Komponenten A und B statistisch verteilt sind, von denen allein A kristallisieren kann, ergibt die Theorie für den Schmelzpunkt als Funktion des Mischungsverhältnisses;

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{H_u} \ln p$$

p = Molenbruch von A
H_u = Schmelzwärme der Einheit A
T_m^o = Schmelzpunkt des reinen A
T_m = Schmelzpunkt des Kopolymeren

Jedoch ist T_m experimentell schlecht meßbar, da der kristalline Anteil dicht unterhalb des Schmelzpunktes sehr gering ist. Je nach der Meßmethode wird man einen etwas geringeren Wert erhalten, als theoretisch zu erwarten ist. Das Schmelzintervall des Kopolymeren ist um so breiter, je größer der Anteil von B ist. Schließlich wird die Anzahl kristallin gebundener Folgen berechnet und gezeigt, daß der Betrag des E-Moduls davon abhängig ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

H. L. Rosano-New York, **Measurement of the Molecular Weight of a Polyester and Evaluation of its Molecular Volume** (Messung des Molekulargewichts eines Polyesters und Ermittlung seines Molekularvolumens). (J. Colloid Sci. **10,** 362, 1955). (8 S.)

Die zweidimensionalen Zustandsdiagramme eines linearen Polyesters von Sebacinsäure und Dioxyäthylenglykol, aus verschiedenen Lösungsmitteln auf Wasser gespreitet, wurden untersucht. Wird C/P gegen C aufgetragen (C = Oberflächenkonzentration in g/cm², P = Spreitungsdruck), so resultiert eine Gerade, aus deren Verlauf das Molekulargewicht M und der Eigenflächenbedarf Ω des Moleküls berechnet werden können. M ist vom verwendeten Lösungsmittel unabhängig und beträgt bei dem verwendeten Polyester etwa 4000. Hingegen ist Ω je nach dem Lösungsmittel verschieden. Es wird angenommen, daß Ω vom Solvatationsgrad abhängt.

H. Lange (Düsseldorf)

Gregor, H. P., L. B. Luttinger u. E. M. Loebl-New York, **Metal-Polyelectrolyte Complexes. I. The Polyacrylic Acid-Copper Complex** (Metall-Polyelektrolyt-Komplexe. I. Der Polyacrylsäure-Kupfer-Komplex). (J. Phys. Chem. **59,** 34, 1955). (5⅓ S.)

Es werden die Bildungskonstanten für Polyacrylsäure-Kupferkomplexe angegeben, die durch eine neue Anpassung der Methode von Bjerrum erhalten wurden. Die bei verschiedenen Ionenstärken aufgenommenen Daten zeigen, daß bei Gegenwart von viel Neutralsalz die Titrationskurve bis zu einem Grenzwert abfällt. Die geblideten Komplexe sind stark und wenigstens zwei Carboxylgruppen sind gleichzeitig beteiligt wie mit einfachen Dicarbonsäuren. Die beträchtlich größere Stabilität der Komplexe aus Kupfer und Polymer im Vergleich zum monomeren Analogen (Glutarsäure) rührt vom starken Feldeffekt der Polyelektrolyt-Kette her.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Pfeiffer, I.-Hanau, **Eigenoxydation zur Gewinnung von Folien für die Elektronenmikroskopie von Metallen.** (Z. Metallk. **46,** 569, 1955). (4½ S.)

Beschrieben wird die Technik des Oxydabdruckverfahrens. An Hand von Aufnahmen verschiedener Legierungen wird gezeigt, wie das genannte Verfahren die Wiedergabe von lichtmikroskopisch nicht auflösbaren Korngrenzenausscheidungen sowie feinsten interkristallinen Ausscheidungen in der Größenordnung von 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-6}$ cm als scharf begrenzte, deutlich erkennbare Teilchen erlaubt. Verarmungszonen in der Umgebung grobkristalliner Ausscheidungen bei allgemein vorhandenen feinkristallinen Ausscheidungen können sichtbar gemacht werden. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt in der Abbildungsmöglichkeit von Korngrenzen und anderen Gefügeeinzelheiten ungeätzter Schliffe und in der guten Kontrastwirkung der Aufnahmen ohne vorangegangene Bedampfung der Oxydhäute sowie in der Tatsache, daß Ausscheidungen und Einschlüsse beim Ablöseprozeß der Oxydhaut an dieser haften bleiben und somit der direkten Beobachtung zugänglich sind.

F. Peters (Hagen)

Köhler, W.-Berlin-Charlottenburg, **Die Teller-Feder, ein Hilfsmittel zur Klärung von Grenzflächenvorgängen.** (Werkstoffe u. Korrosion **6,** 389, 1955). (9 S.)

Die Teller-Feder stellt bei geeigneter Anordnung ein wertvolles Hilfsmittel zur Klärung von Grenzflächenvorgängen dar, sofern sie unter hoher Druckbelastung mit geringer Gleitgeschwindigkeit ablau-

fen. Aus mehreren Tellern aufgebaute Federsäulen (Mehrfachschwingung) gestatten, das Ausmaß der reibungsvermindernden Wirkung aller praxisüblichen Maßnahmen, wie Aufbringen organischer Schmierfilme, metallischer Schichten oder nicht metallischer anorg. Überzüge, durch Aufnahme der bekannten, zu einem Schwingdiagramm vereinigten Kennlinien zu ermitteln. In ähnlicher Weise kann man aus dem Verlauf der Kennlinien, die unter standardisierten Versuchsbedingungen bei Löslichkeitsversuchen in inhibitorfreiem und inhibitorhaltigem Elektrolyten erhalten werden, die Art der Inhibition charakterisieren. Man kann also feststellen, ob ein bestimmter Inhibitor den kathodischen oder anodischen Teilvorgang des Angriffs bevorzugt beeinflußt und die wirksame Inhibitionskonzentration, die der höchst erreichbaren Hemmstoffwirkung entspricht, ermitteln.

F. Peters (Hagen)

Umstätter, H.-Berlin-Dahlem, **Zur Frage der Mikroviskosimetrie.** (Makromol. Chem. **10,** 30, 1953). (4½ S.)

Bei Messungen mit dem von Signer und Berneis beschriebenen Kapillarviskosimeter für extrem kleine Strömungsgradienten (Makromol. Chem. **8,** 268, 1952) ist eine Korrektur anzubringen, die daher rührt, daß das vordere Ende des Flüssigkeitsfadens, dessen Fließgeschwindigkeit beobachtet wird, einen Meniskus im unbenetzten Teil, das hintere Ende dagegen einen solchen im benetzten Teil der Kapillaren ausbildet. Die Korrektur wird umso geringer, je länger der Flüssigkeitsfaden ist. Es wird gezeigt, daß das Korrekturglied theoretisch abgeleitet werden kann und daß es sich durch Erweiterung der Kapillaren an beiden Enden auf vernachlässigbare Werte herabdrücken läßt. Auf diese Weise lassen sich kurze Kapillaren verwenden, was experimentelle Vorteile bietet.

H. Corte (Mannheim)

Werner, G.-Säckingen, **Eine Apparatur zur Hochspannungs-Papierelektrophorese.** (Recueil **74,** 613, 1955). (14 S.)

Erfolgreich gelöst werden bei diesem Hochspannungsverfahren die Ableitung der mit der Stromstärke quadratisch anwachsenden Stromwärme und damit die Verhinderung des Austrocknens des mit dem Elektrolyten angefeuchteten Papierstreifens. Die entwickelte Apparatur, gebaut in drei nach der Länge des Wanderungsweges verschiedenen Größen, vermeidet den Kontakt mit einem Kühlmittel, vielmehr liegt der Papierstreifen einer Plasticsplatte auf, welche durch darunter vorbeifließende Kühlsole temperaturkonstant gehalten wird. Indem der Elektrophoresestreifen den kältesten Teil bildet, kann Elektrolytflüssigkeit nirgends sonst im System kondensieren und unerwünschte Verdünnungen des Elektrolyten hervorrufen. Durch Einschalten einer Cellophanmembran zwischen ihm und dem Papierstreifen wird ein elektroosmotischer „Dochteffekt" fast ganz unterdrückt. Eingehend beschrieben werden die Elektrodengefäße, die Spannvorrichtung für den Papierstreifen, Zuleitungszunge und Walzenpresse. Nach Schilderung der Arbeitsweise von den Vorbereitungen an der Elektrophoresekammer, am -streifen und beim Auftragen der Substanzlösung auf den Papierstreifen an wird die Brauchbarkeit des Verfahrens an Aminosäuren und Peptiden, einem Phenolextrakt aus menschlichem Harn, Hydrolysaten bakterieller Proteine und einem Zuckergemisch belegt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gucker, F. T. jr. u. A. H. Peterson-Bloomington, **A Comparison Photometer to Measure Light as Light Scattering Standardes** (Ein Vergleichsphotometer zur Messung der Lichtstreuung von Aerosolen und Gasen, wobei letztere als Streustandards Verwendung finden). (J. Coll. Sci. **10,** 12, 1955). (11¼ S.)

Ein bereits früher beschriebene Vergleichsphotometer für Lichtstreuungsmessungen wurde nunmehr durch Einbau eines Sekundärelektronenvervielfachers auch anwendbar für die Bestimmung sehr geringer Streuintensitäten. Damit können im Normalfalle Streuungen von Aerosolen bestimmt werden, die nur 1,5% derjenigen der Luft betragen. Die Streuwerte für molare Mengen von Kohlendioxyd, Methylbromid und Äthylchlorid wurden bestimmt. Kohlendioxyd erwies sich als brauchbarer Streustandard.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Croon, W. und H. Croon-Saarbrücken, **Trägerelektrophorese mit stabilisiertem Strom** (Naturwiss. 42, 439, 1955). (⅝ S.)

Statt Abführung der erhöhten Stromwärme bei höheren Spannungen wird hier in den Proteinversuchen der Normalseren die Stromstärke elektronisch stabilisiert, indem in den Stromkreis der Elektrophoresekammer und der Gleichspannungsquelle (1000 V) eine Pentode gebracht wird, bei welcher mit der Gitterspannung die Stromstärke geregelt und die Gitterspannung mittels Stabilisations-Glimmröhre konstant gehalten wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gross, D. u. G. Grodsky-Berkeley, **On the Sublimation of Amino Acids and Peptides** (Über die Sublimation von Aminosäuren und Peptiden). (J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1678, 1955). (1½ S.)

Bei der Untersuchung der Bedingungen zur Erleichterung der Reinigung einiger radioaktiver Aminosäuren durch Sublimation wurde eine Reihe von verschiedenartigsten Aminosäuren geprüft. Dabei war festzustellen, daß auch manche Peptide sublimiert werden können, wobei der Zersetzungsgrad nur sehr gering ist. 12 der untersuchten Aminosäuren sublimierten schnell (mit Ausnahme von Tyrosin) und quantitativ, wobei weiße kristalline Produkte entstanden. Threonin schied sich gelegentlich glasartig, aber klar ab. Histidin, Serin und Asparaginsäure waren charakterisiert durch äußerst langsame Sublimation und langsame Abscheidung, starkes Nachdunkeln des Materiales im Kolben im Verlaufe von wenigen Stunden und glasartiges Sublimat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Barrollier, J.-Berlin-West, **Ein Ninhydrinreagenz für quantitative Aminosäurebestimmungen auf Papierchromatogrammen** (Naturwiss. **42,** 416, 1955). (½ S.)

Für Ringchromatogramme und den Nachweis von bis $2 \cdot 10^{-7}$ mol Aminosäure/cm² Papier hat sich

$CdCl_2/H_2O$/Eisessig/Aceton/Ninhydrin

(75/6/0,3/100/2) bewährt, wenn in dieser Reihenfolge zusammengefügt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wenzel, M.-Kiel, **Kupplung von INH mit Aminosäuren** (Naturwiss. **42,** 424, 1955). (½ S.)

Bei Bebrütung von wäßriger Lösung von i-Nikotinsäurehydrazid (p_H 7,6) mit Glykoll, Glutamin-

säure, Asparagin oder Serin werden papierchromatographisch Bromcyanreaktion gebende Kuppelungsprodukte nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Murthy, A. R. V. und V. A. Narayan-Bangalore (Indien), **Anorganische Kreis-Papierchromatographie. Trennung von Pb-, Hg-, Bi-, Cu- und Cd-Ionen** (Naturwiss. **42,** 439, 1955). (1/2 S.)

Die Versuche der Trennung verschiedener Salze eines Metalls und bei gleichem Anion verschiedener Metalle zeigen den bedeutenden Einfluß der gebrauchten Säure mit dem Lösungsmittel auf die R_f-Werte der Kationen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Boser, H.-Karlsburg/Kr. Greifswald, **Eine neue Mikro-Bestimmungsmethode für Citronensäure** (Naturwiss. **42,** 440, 1955). (3/8 S.)

Die papierchromatischen Bestimmungen beruhen auf der Bildung eines löslichen Cu-Komplexes durch die Citronensäure. Die dargelegten Versuche betreffen auch die R_f-Werte von Aminosäuren und ergänzen die Tabelle bei Cramer (Papierchromatographie, 3. Aufl.) hinsichtlich Cystin 0.20, Histidin 0,40, Oxyprolin 0.46, Methionin 0.62, Isoleucin 0.71 (Schwierigkeiten event. durch vorkommende Oxalsäure).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sandritter, W.-Frankfurt/Main, **Die Nachweismethoden der Nucleinsäuren** (Z. wiss. Mikrosk. **62,** 283, 1955). (21 3/4 S.)

Die Übersicht der rezenten Methoden führt die Nachweisbarkeit der Nucleinsäuren auf jene der Bausteine (Phosphorsäure, Zucker, Basen) zurück und untersucht sodann den Wert der dabei sich ergebenden Methoden. Die kritische Betrachtung der Feulgen-Färbung erweist diese als spezifisch, übersieht aber nicht Schwierigkeiten bei quantitativer Auswertung. Beim Nachweis durch basische Farbstoffe hängt die Farbwirkung wesentlich vom Fixiermittel ab. Indem außer Nucleinsäuren auch andere saure Reaktionsgruppen den Farbstoff binden, kann günstigenfalls eine aus dem Verhalten gegen hydrolysierende Fermente zu beurteilende „relative" Spezifität erwartet werden. Im einzelnen wird besprochen, wie beim Methylgrün stereochemische Faktoren der Farbstoffmolekel und Struktureigenschaften der der Desoxyribosenucleinsäure wie die Verbindungsart mit Eiweißen die Färbbarkeit bestimmen, wie aber auch Pyronin nur relativ spezifisch ist, mit Gallocyanin eigene quantitative Versuche angestellt wurden und Toluidinblau quantitative Bestimmungen der Ribonucleinsäure erlaubt. Auch Kombinationen für Differentialfärbung und Metachromasie mit Thionin, Toluidinblau, Cresylviolett und Azur werden besprochen, die Befunde mit vielen andern basischen Farbstoffen tabellarisch zusammengestellt und der Wert von Nucleasen und Bedenken ihres Ersatzes durch depolymerisierend wirkende Säuren dargelegt. Der lichtoptische Teil der Methoden behandelt photographische und direkt messende Spektroskopie im UV (hierzu kurze Beschreibung einer eigenen Apparatur), Photometrie im sichtbaren Wellenbereich und Absorption im Infrarot; die als eine wertvolle Bereicherung angesehenen Verfahren sind aber zur Beurteilung ihres qualitativen und quantitativen Wertes in jedem Einzelfall zu überprüfen (184 Lit. Zitate).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

McDonald, H. J. u. M. B. Williamson, Chicago (Ill.), **Ionographisch-isoelektrische Trennungen.** (Naturwiss. **42,** 461, 1955). (5/8 S.)

Ein modifiziertes isoelektrisches Verfahren der elektrophoretischen Analyse ist an die Papierelektrophorese angepaßt worden, indem von zwei Papierstreifen der eine mit der sauren, der andre mit der basischen Lösung befeuchtet wird und beide quer durch eine Brücke aus Filtrierpapier verbunden werden. Die Technik soll eine Schnelltrennung von Ampholyten herbeiführen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Thies, H. u. F. W. Reuther-München, **Verbesserte Lösungsmittelgemische für papierchromatische Trennungen von Alkaloiden.** (Naturwiss. **42,** 462, 1955). (3/4 S.)

Zu längerer Haltbarkeit der dafür gebräuchlichen Gemische und ungestörtem Verlauf des Aufsteigens der Versuchsmedien im Papier wird den Gemischen der die Veränderung hervorrufende Ester hinzugefügt und so trotz Herabsetzung der R_f-Werte die Trennbarkeit verbessert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chatterjee, A. und A. Choudhury-Calcutta (Indien), **Chromatographische Zerlegung natürlicher Cumarine.** (Naturwiss. **42,** 535, 1955). (1 S.)

Mit Äther, Benzol oder Petroleum erhaltene Extrakte der Pflanzen werden durch Säurewaschungen von basischen Komponenten befreit und über Tonerde mit jenen Substanzen als Entwickler oder als Eluat chromatographiert. Als frühe Fraktionen der Eluate erscheinen im wesentlichen Öle, Glyceride, Sterole und Triterpene, während Cumarine abwandern, wenn Benzol oder Benzol-Äthylacetat in verschiedenen Verhältnissen angewandt werden. Zur qantitativen Trennung der Cumarine ist ihre Rechromatographie mit denselben Mitteln nötig.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Michalec, C.-Prag, **Papierchromatographie von Cholesterin und Cholesterinestern.** (Naturwiss. 42, 509, 1955). (1/4 S.)

Nach der Technik der absteigenden Flüssigkeiten und Entwickeln in 10% Lösung von Paraffinöl in Benzol und Essigsäure wird in abfallender Reihe der R_f-Werte zwischen 0.62 und 0.02 die Reihenfolge Cholesterin > Acetat- > Capronat- > Oleat-, Palmitat-, Stearatcholesterin gefunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chakrabartty, H. C. und S. P. Sen-Calcutta, **Trennung von Indolkomponenten durch Ringchromatographie.** (Naturwiss. **42,** 512, 1955). (5/6 S.)

Bei der Übertragung der Untersuchungen von der eindimensionalen Chromatographie her haben sich als Lösungsmittel am besten bewährt i-Propylalkohol/Ammoniak/Wasser und teriärer Butylalkolhol/Ammoniak.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Musso, H.-Göttingen, **Zur Kenntnis der Orseille-Farbstoffe.** (Naturwiss. **42,** 513, 1955). (3/4 S.)

Orcein, der gereinigte Alkoholextrakt der Orseille, ist im Ringchromatogramm in etwa 10, im linearen Verteilungschromatogramm an einer Säule aus Cellulosepulver mit Butanol-2 mol. Phosphatpuffer p_H 11,75 in ca. 13 Komponenten zerlegt worden, welche durch Reduktionsmittel in farblose Verbindungen übergehen, mit Luftsauerstoff wieder zu den Farbstoffen oxydieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hartkamp, H. und H. Specker-Dortmund/Aplerbeck, **Anorganische Papierchromatographie mit Tetrahydrofuran.** (Naturwiss. **42,** 534, 1955). (3/8 S.)

Das genannte Mittel, früher zur Abtrennung des Uran von andern Metallen benutzt, wird als bewegliche Phase bei der Trennung eingesetzt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kühn, A.-Tübingen, **Ein Fluorometer für Papierchromatogramme.** (Naturwiss. **42,** 529, 1955). (1 1/3 S.)

Der Papierstreifen wird, von UV 360 mμ durchstrahlt, vor einer mit Spiegelgalvanometer verbundenen Photozelle abschnittweise vorbeibewegt und unmittelbar fluorochromiert. Die zweckmäßige Einrichtung des Apparates wird in Bild und Beschreibung gezeigt, und Chromatogramme der Fluoreszenzmuster von Augenstoffen eines Schmetterlings und die dazugehörigen Galvanometermeßwerte werden wiedergegeben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Küster, H.-J.-Berlin, **Zur Anwendung der Eisen-Anode bei der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung nach Tödt.** (Naturwiss. **42,** 485, 1955). (3/8 S.)

Bei kontinuierlicher Stromablesung mehrstündiger Messungen der Wurzelatmung höherer Pflanzen wird eine Verbesserung der Technik durch eine hier beschriebene Eisenanode empfohlen, die bei Anodenwechsel eine neue Aufnahme der Eichkurve entbehrlich macht und nur den Sättigungswert nachzukonktrollieren braucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Barrollier, J.-Berlin/West, **Chromatobox und Pherobox, Apparaturen für Papierchromatographie und -elektrophorese mit kleinstem Raumbedarf.** (Naturwiss. **42,** 486, 1955). (1/2 S.)

Der Papierstreifen wird, unter Zwischenlegen einer Folie aus einem lösungsfesten, wenig benetzenden Kunststoff, zum Schutz der Berührung aufeinanderfolgender Windungen wie ein Rollfilm aufgewickelt, von einem aufgeschnittenen Ring zusammengehalten und das herausragende Ende in das Lösungsmittel getaucht; besondere Vorkehrungen erlauben zweidimensionale und Ringchromatogramme. Für den Pherobox der Papierelektrophorese wird der Streifen bifilar aufgerollt; ein störender Dochteffekt wird durch eine ionendurchlässige Colloidiummembran unterbunden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ganguli, N. C.-Calcutta (Indien), **Eine verbesserte Methode der Ringpapierchromatographie.** (Naturwiss. **42,** 486, 1955). (1/2 S.)

Modifikation des Verfahrens nach Proom und Woiwod (J. Gen. Microbiol. **5,** 681, 1951), wobei die äußere Petrischale Lösungsmittel enthält und ein T-förmiger Papierstreifen, aufgerollt in bestimmter Anordnung, gebraucht wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Thies, H. und F. W. Reuther-München, **Zur photometrischen Bestimmung von Alkaloiden in Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **42,** 486, 1955). (1/2 S.)

Mit Natriumwismutjodid werden die Alkaloide rot auf hellgelbem Grunde angefärbt; Auswaschen des überschüssigen Reagens erübrigt sich bei Photometrieren unterhalb 5800 Å. Ein geeignetes Auswertegerät wird beschrieben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Gregor, H. P., D. Nobel u. M. H. Gottlieb-New York, **Studies on Ion-Exchange Resins. XII. Swelling in Mixed Solvents** (Untersuchungen an Ionen-Austauschern. XII. Quellung in Lösungsmittelmischungen). (J. Phys. Chem. **59,** 10, 1955). (2 S.)

Die Quellung eines Polystyrol-Sulfonsäure-Harzes als Ammonium-, quaternäres Ammonium- und Silbersalz wurde untersucht in Mischungen aus Wasser und Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol und Dioxan. Die Gesamtaufnahme an Lösungsmittel und die Verteilung zwischen Harz- und Lösungsphasen wurde bestimmt. Das stärker polare Lösungsmittel (Wasser) wurde bevorzugt sorbiert, besonders bei geringen Wassergehalten. Der Kationenzustand des Austauschers beeinflußte die selektive Sorption des Lösungsmittels in beträchtlichem Maße. Die Quellung wird anscheinend ziemlich durch die Dielektrizitätskonstante der sorbierten Lösung bestimmt. Dieses Verhalten entspricht den Voraussagen der Bjerrum-Theorie der Ionenpaarbildung. Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit einem quaternären Basen-Anionenaustauscher als Chlorid und Acetat in Äthanol-Wasser-Mischungen durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wessel, H.-Jena, **Silikonfilme auf Glasoberflächen. I. Teil** (Silikat-Z. **6,** 3, 1955). (7 S.)

Verf. unternimmt es, die Silikone von den technischen Gläsern und den Silikaten her abzuleiten. Mit ihren Si-O-Si-Brücken, die den silikatischen Charakter ausmachen, gehören die Silikone der anorganischen Chemie an. Der organische Anteil wird durch Alkyl- und Arylgruppen vertreten. Verf. beschreibt dann die Beschickung von Glasoberflächen mit Silikonfilmen aus Lösungen oder durch Silikonlacke und -Öle, wobei die Wasserhaut der Gläser eine entscheidende Rolle spielt. Es werden sodann einige wesentliche Eigenschaften verschieden substituierter Silikonschichten an Hand der Literatur beschrieben: Reibungskoeffizient und Randwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur, Oberflächenwiderstand, Wasserabstoßung von mit Silikonen bedeckten Steatit-Oberflächen usw.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Howe, P. G. u. J. A. Kitchener-London, **Fundamental Properties of Cross-linked Poly (methacrylic Acid) Ion-exchange Resins** (Grundlegende Eigenschaften von vernetzten Polymethacrylsäure-Ionenaustauschharzen). (J. Chem. Soc. 2143, 1955). (8 1/5 S.)

Nach einer genau beschriebenen Methode wurden sorgfältig charakterisierte, mit 0,1—20% Äthylenbis-methacrylat vernetzte Polymethacrylsäureharzgele in Form von transparenten, dünnen Stäben hergestellt.

Das Quellungsvermögen der Harzstäbe ist sehr vom Vernetzungsgrad abhängig. Der Wassergehalt der gequollenen Harze ist bei schwacher Vernetzung sehr groß und nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad rasch ab.

Aus dem Verlauf der Wassersorptions-Isotherme geht hervor, daß etwa 0,1 g Wasser pro Gramm trokkenes Harz sehr stark absorbiert wird. Pro Mol Methacrylsäure wird 1/2 Mol Wasser, offensichtlich durch H-Bindung, festgehalten. Bei mehr als 5% relativer Feuchtigkeit beginnt das Gel zu quellen.

Bei Titrationen der Harze mit KOH, $(C_2H_5)_4$ NOH, $Ba(OH)_2$ oder Triäthylendiaminocobalt-III-hydroxyd werden Titrationskurven erhalten, die nicht der Theorie der Neutralisation schwacher Säuren entsprechen. Mit KOH wird bei halber Neutralisation p_H 9 gemessen, während mit Ba^{++} und $Co(en)_3^{+++}$ nur p_H 8 erhalten wird. Die Verschiebung um 1 p_H-Einheit wird durch die starke Absorption dieser Kationen durch das Polymer verursacht. Wird in Gegenwart der Chlorsalze der angewandten Basen titriert, dann werden die Titrationskurven nach niedrigeren p_H-Werten verschoben. Eine Zunahme des Vernetzungsgrades beeinflußt die Titrationskurve für K^+ wenig, mit $(C_2H_5)_4N^+$ werden mit steigendem Vernetzungsgrad größere p_H-Werte gemessen.

Die Struktur der Harze, ihre Quellungseigenschaften und Titrationskurven werden diskutiert.

A. Giller (Wiesbaden)

Haas, H. C., L. C. Farnay u. C. Valle, jr.-Cambridge, Mass. USA., **Filme aus Gemischen von Aethyl- und Butylhydroxyäthylcellulose.** (Ind. and Eng. Chem. **45,** 564, 1953). (2½ S.)

Ein Butyläther der Hydroxyäthylcellulose mit 1,5 Hydroxyäthyl- und 2,0—2,1 Butylgruppen je Glucoseeinheit (B) ist mit Aethylcellulose (A) vollständig mischbar. Da B durch einen hohen, A dagegen durch einen niedrigen Elastizitätsmodul im Gebiet geringer Dehnungen gekennzeichnet ist, erhält man durch Mischungen verschiedener Zusammensetzungen Materialien über das gannze Spektrum der mechanischen Eigenschaften bei gleichmäßig guter optischer Klarheit, d. h. A kann als nicht trübender Weichmacher für B benutzt werden. Reißlänge, Spannung bis zur Elastizitätsgrenze, Elastizitätsmodul, Bruchdehnung und Erweichungstemperatur zeigen im ganzen Mischungsbereich monotonen, z. T. linearen Verlauf.

H. Corte (Mannheim)

Allen, P. W.-Pontypool, Monmouthshire (England), **Die Kinetik der Kristallisation von Hexamethyldiamin - Adipinsäure - Polymerisat (6-6-Nylon),** (Trans. Faraday Soc. **48,** 1178, 1952). (7 S.)

Mit Hilfe von Dichtemessungen wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit von Nylon, ausgehend von Schmelztemperaturen im Bereich 270—300° C, bei 3 Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes (245, 247,5 und 250° C) verfolgt. Der Verlauf der Kristallisation ist durch eine Induktionsperiode und eine anschließende S-förmige Kristallisationskurve gekennnzeichnet. Wenn a den aus der jeweiligen Dichte errechnete Volumenbruch des nicht kristallisierten Materials bezeichnet, dann lassen sich die Experimente durch die Gleichung $a = \exp(-kt^n)$ wiedergeben, worin t die Zeit, k die Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation und n einen Exponenten ≈ 2 bedeuten. Die Geschwindigkeitskonstante fällt linear mit steigender Temperatur der Schmelze ab. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit steigt mit sinkender Erstarrungstemperatur rapide an. Die Induktionsperioden steigen mit steigender Schmelz- und Kristallisationstemperatur. Die Experimente werden nach der Kristallisationstheorie von Evans (Trans. Faraday Soc. **41,** 365, 1945). diskutiert, die eine Voraussage des Exponenten n aus dem Mechanismus der Keimbildung und des Kristallwachstums gestattet. Danach deutet der experimentelle Wert $n = 2$ darauf hin, daß in der Schmelze noch Kristallisationskeime vorhanden sind, deren Volumen linear mit der Zeit anwächst.

H. Corte (Mannheim)

b) Elastomere

Livingston, H. K. u. G. W. Scott-Wilmington/Delaware, **Kolloid-Phänomena im Latex von Neopren und anderen synthetischen Kautschuk-Typen.** (Kautschuk u. Gummi **8,** WT 171, 1955). (6 S.)

Umfangreiche Versuche über das Verhalten von synthetischen Latices werden beschrieben. Durch Emulsionspolymerisation werden verschiedene Latices (Neopren-Polymerisate sowie Mischpolymerisate auf Butadienbasis) hergestellt und deren Eigenschaften, besonders in Hinblick auf die wirtschaftliche Bedeutung, ermittelt. Durch drei Faktoren werden diese Eigenschaften bestimmt: Die Zusammensetzung des Monomeren, die Art der verwendeten oberflächenaktiven Substanzen, und die Teilchengröße. Die Änderung der Viskosität, der Tauch-Koagulation, der Aufrahmung und der Trocknung in Abhängigkeit von der Teilchengröße wird eingehend untersucht.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Rachner, M.-Gotha, **Beitrag zur Kenntnis der Fadenstruktur des Kautschuks.** (Kautschuk u. Gummi **8,** WT 176, 1955). (8 S.)

Ein Überblick über die bisher veröffentlichten einschlägigen Arbeiten wird gegeben, und es werden einige Präparationsverfahren für die licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen angeführt. So können die zur Untersuchung notwendigen dünnen Kautschukfilme erhalten werden, wenn man einen Tropfen benzolischer Lösung auf einer Wasseroberfläche eindunsten läßt. Andere Verfahren sind das Abdruckverfahren und das Aufbringen von Kautschukfilmen auf Kollodiumhäutchen.

An Hand zahlreicher licht- und elektronenmikroskopischer Aufnahmen wird der Aufbau des Kautschuks aus fadenförmigen Aggregaten demonstriert. Danach ist z. B. der Dehnungsprozeß als eine Streckung der stark geknäuelten Aggregate aufzufassen. Diese großen Molekül-Aggregate bestehen wiederum aus ebenfalls fadenförmigen kleineren Aggregaten.

Der Einfluß von Füllstoffen auf die Struktur wird in Zusammenhang mit den technischen Daten erläutert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Houwink, R u. J. van Alphen-Delft, **The Reinforcing Effect of Condensation Polymers on Rubber in Connection with Their Particle Size** (Der Verstärkungs-Effekt von Kondensations-Harzen auf Kautschuk im Zusammenhang mit der Teilchengröße). (Revue Gen. Caoutch. **32,** 559, 1955). (5 S.)

Kautschuk kann durch cyclisierten Kautschuk mit einer Teilchengröße von 10^4 Å verstärkt werden. Es resultiert eine „heterogene" Mischung, die bessere mechanische Eigenschaften hat als die entsprechende „homogene" Mischung, welche man bei teilweiser Cyclisierung des Kautschuks im Latex erhält. Im letzten Fall werden chemische Bindungen zwischen den cyclisierten Partikeln und den Kautschuk-Ketten angenommen.

Bei der Verstärkung von Kautschuk mit gewissen Kondensationsharzen ist außer der Art des Harzes besonders dessen Fähigkeit von Bedeutung, chemische Bindungen mit den Kautschuk-Molekülen einzugehen. So ist z. B. die freie NH_2-Gruppe sehr wichtig; Versuche zeigen, daß ein Melamin-Harz einen nahezu gleich großen Verstärkungseffekt hat wie Anilin-Harz. Ersetzt man jedoch Anilin durch N-methylanilin oder sogar durch N,N-dimethylanilin, so sinkt die Wirksamkeit des entsprechenden

Harzes, d. h. es resultieren Produkte geringerer Modul- und Härtewerte. Fernerhin ist die Verstärkung von Kautschuk von der Härte des verstärkenden Harzes abhängig, denn das Experiment zeigt, daß bei einer Verminderung der Härte auch der Modul und die Härte des Kautschuks sinken.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Studebaker, M. L.-Akron, **Chemical Forces in the Reinforcement of Rubber by Carbon Black** (Chemische Kräfte bei der Verstärkung von Kautschuk mit Ruß). (Rubber Age, **39,** April, 69, 1955). (4 S.)

Die genaue Untersuchung der Oberfläche des Rußes zeigt, daß der im Ruß enthaltene Sauerstoff hauptsächlich an der Oberfläche gebunden ist, und zwar in der Anordnung der organischen Verbindungen. So entfällt der größte Teil des gebundenen Sauerstoffes auf 1,4- und 1,2-Chinongruppierungen. Die dadurch bedingten Redoxeigenschaften des Rußes sind für die Beurteilung seiner Einwirkung auf Kautschuk, Schwefel und Beschleuniger-Systeme sehr wichtig, da die Vulkanisationsbeschleuniger sauerstoffempfindlich sind.

Die bei der Verstärkung wirkenden Kräfte werden nach zwei Gesichtspunkten untersucht: 1. Der Einfluß von Wärme auf das System Ruß-Kautschuk, und 2. Der Einfluß von Ruß auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit; im Zusammenhang damit die Ruß-Schwefel Wechselwirkung. Zur Aufklärung der unübersichtlichen Reaktion wird Kautschuk durch Squalen, einen niedrigmolekularen Isoprenabkömmling, bzw. durch Mineralöl ersetzt und in Gegenwart von Ruß mit Schwefel umgesetzt. Die Analyse der Reaktionsprodukte weist auf die Möglichkeit hin, daß Ruß durch S-Bindungen mit Squalen verbunden ist. Dies würde auch erklären, warum der Schwefelgehalt des Kautschuks größer ist, wenn bei der Vulkanisation Ruß anwesend ist; d. h. Entstehung von Ruß-S-Kautschuk Brücken.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Hauser, E. A.-Cambridge, Mass., **The Morphology of a Sulfur-Vulcanisable Rubber-Silicone Polymer** (Die Morphologie eines durch Schwefel vulkanisierbaren Kautschuk-Silicon Polymeren). (Rubber Age, **39,** April, 73, 1955).

Die morphologischen Untersuchungen werden an „Dow Corning 410 Gum", einem hoch viskosen, farblosen Silicon-Polymeren, angestellt. Dieses Polymere kann mit Butyl-Kautschuk oder natürlichem Kautschuk covulkanisiert werden. Als Füllstoff wird „Bentone" verwendet, welches dem Vulkanisat eine gute Dehnbarkeit verleiht.

Die beigegebenen ultra- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen veranschaulichen die Strukturänderungen, die durch die Vulkanisation hervorgerufen werden und geben ein Bild von der Verteilung des Füllstoffes im Polymeren. Die Bedeutung morphologischer Studien für die Beurteilung der Molgewichtsverteilung wird hervorgehoben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Leitner, M.-Greenford, **Young's Modulus of Crystalline, Unstretched Rubber** (Der Elastizitätsmodul von ungedehntem, kristallisierten Kautschuk). (Trans Far. Soc. **51,** 1015, 1955). (6 S.)

Die Dichteänderung und der Elastizitätsmodul einer unvulkanisierten Kautschukprobe wird während ihrer Kristallisation in Eiswasser laufend verfolgt. Nach Beendigung der Kristallisation wird die Probe auf 2,5° erwärmt und während des Schmelzens wiederum die Dichte und der E-Modul bestimmt. Die Ergebnisse werden in Diagrammen dargestellt. Die maximale Zunahme der Dichte um 2,4%, der ein Kristallisationsgrad von etwa 24% entspricht, bewirkt eine Zunahme des E-Moduls von 5 auf 1000 kg/cm². Weiter ist zu beobachten, daß die während des Schmelzens beobachteten Modul-Werte bei gleicher Dichte um 10% niedriger sind. Eine Erklärung des Befundes wird nicht gegeben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Wakeham, H. u. N. Spicer-Princeton, **The Strength and Weakness of Cotton Fibers. Part II. Reversal Distribution and Breaking Properties** (Festigkeit und Weichheit von Baumwollfasern. II. Teil: Verteilung der Biegungen und Festigkeitseigenschaften). (Text. Res. J. **25,** 585, 1955). (7 S.)

Vergleicht man verschiedene Baumwollsorten, so nimmt die Festigkeit mit steigender mittlerer Anzahl der Biegungen (Richtungsänderungen $> 30°$) innerhalb der Faser ab; diese Biegestellen sind durch Salzsäure weniger angreifbar (und besitzen einen höheren Ordnungsgrad der Moleküle) als die zwischen ihnen liegenden schwachen Partien. Erhöht man nämlich den Feuchtigkeitsgehalt, so nimmt gerade bei den Baumwollarten, bei denen der Bruch verhältnismäßig häufig zwischen den Biegungen stattfindet, die Reißfestigkeit besonders stark zu. Biegungen treten häufiger an dem zur Spitze gehörigen Drittel als an den zur Basis gehörenden zwei Dritteln der Baumwollfaser auf. Es bestehen lockere lineare Zusammenhänge zwischen Häufigkeit der Biegungen und Elastizitätsmodul sowie prozentischem Anteil der Brüche an Biegungsstellen und Querschnittsfläche bzw. Bruchdehnung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Orr, R. S., D. C. Weiss, H. B. Moore u. J. N. Grant, **Density of Modified Cottons Determined with a Gradient Column** (Messung der Dichte nachbehandelter Baumwolle mittels einer Flüssigkeitssäule mit Dichtegradient). (Text. Res. J. **25,** 592, 1955). (8¼ S.)

Zur Messung der Dichte von Baumwollfasern wird die Schwebemethode benutzt, jedoch in der Weise, daß durch partielle Mischung einer schwereren (Tetrachlorkohlenstoff) mit einer leichteren Flüssigkeit (Xylol) eine Flüssigkeitssäule mit einem Dichtegradienten hergestellt wird, in der die Faser an der ihrer eigenen Dichte entsprechenden Stelle zur Ruhe kommt. Der Acetylgehalt von Fasern (der sich zwischen 13 und 42% bewegte) konnte nach dieser Methode auf ± 2% bestimmt werden. Ferner ließen sich Verminderung des kristallinen Anteils durch Mahlen, Einfluß der Mercerisierung, des Kochens, der Hydrolyse und der Aminierung auf die Dichte nachweisen. Wird das Wasser aus der Baumwollfaser durch andere Flüssigkeiten (am Schluß nichtpolare) verdrängt, so ist die Dichte der Faser vor dem Trocknen in der Luft höher als nachher.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Traynard, Ph. und A. M. Ayroud-Grenoble, **Einwirkung von Chlor auf Pappelholz in wasserfreiem Medium.** (Bull. Soc. Chim. de France Nov./Dez. **1952,** 1001). (5½ S.)

Die Adsorption von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlor an Pappelholz, das in Tetrachlor-

kohlenstoff suspendiert war, wurde untersucht. Der zeitliche Verlauf der Adsorption erfolgt nicht monoton, sondern in 3 Stufen, was durch die Annahme gedeutet wird, daß das Lignin der Mittellamelle in 3 Schichten angeordnet ist. Die Vorstellung wird durch Querschnitt-Fotografien gestützt. Die Verfolgung der Salzsäurespaltung führt zu dem Schluß, daß bei geringen Chlorkonzentrationen und kurzer Einwirkungszeit die Chlorierung als Substitution erfolgt, bei höheren Konzentrationen und längerer Einwirkungszeit jedoch mehr und mehr als Addition, wobei noch die Frage offen gelassen wird, ob die geringe HCl-Bildung im letzteren Fall durch eine Adsorption von HCl am Holz vorgetäuscht wird.

H. Corte (Mannheim)

Coley, J. R.-Atlanta, Georgia, USA., **Der Einfluß des Polymerisationsgrades auf die serimetrischen Eigenschaften von regenerierten Cellulosefasern.** (Textile Res. J. **23,** 34, 1953). (3 S.)

13 Proben eines Fichtensulfitzellstoffes wurden nach verschieden langer Alterung der Alkalicellulose in gleicher Weise zu Kunstseide verarbeitet. Der mittlere Polymerisationsgrad variierte von 222 bis 570 (bei einer Variation der Alterungszeit von 19 bis 163 Stunden bei 18°). Die Viskose wurde mit zwei Verstreckungsgraden versponnen. Für die Trockenfestigkeit wurde ein optimaler Bereich von DP 375 bis 450 gefunden. Der gleiche optimale Bereich gilt für die Naßfestigkeit, während der Festigkeitsverlust trocken — naß von niedrigem DP an bis zu diesem Bereich fällt, danach jedoch konstant bleibt.

H. Corte (Mannheim)

Vogler, K.-St. Gallen, **Anleitung zur quantitativen Faseranalyse, unter Berücksichtigung der neuen vollsynthetischen Kunstfasern** (Schweiz. Arch. **21,** 209, 1955). (14 S.)

Nach einer ziemlich vollständigen Übersicht über die hauptsächlichste Literatur (bis 1954 einschl.) und über die Fasergattungen und ihre wichtigsten Vertreter werden vier allgemeine Regeln für Fasertrennung angegeben: 1) Zerstörung bzw. Lösung des mengenmäßig vorherrschenden Materials bei stark ungleichen Anteilen, 2) von verschiedenen Lösungsmöglichkeiten wird diejenige des geringsten Rückstandsverlustes gewählt, 3) von zwei Komponenten läßt man diejenige mit dem kleineren Korrekturfaktor ungelöst, 4) die einzelnen Komponenten werden an jeweils frischen Proben bestimmt. Die Vorprüfung umfaßt Mikroskopie der Längsansicht sowie des Querschnitts, Untersuchung der Anfärbbarkeit sowie Löslichkeitsreaktionen; nach Entfernung der Präparationen und Konditionierung erfolgt chemische Fasertrennung, wobei die Löslichkeitsbedingungen zweckmäßig angepaßt werden. Für die einzelnen Verfahren werden Korrekturfaktoren angegeben (mit Hilfe von Vergleichsversuchen ermittelt). Von besonderem Interesse sind das Kupferglyzerin-Natron-Verfahren, das Nitrobenzolverfahren und enzymatische Verfahren (Trypsin) für Eiweißfasern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cusick, G. E. u. J. W. S. Hearle/Manchester, **The Effect of Voltage and Time on the Electrical Resistance of Cotton** (Einfluß von Spannung und Zeit auf den elektrischen Widerstand von Baumwolle). (Text. Res. J. **25,** 563, 1955). (3²/₃ S.)

S. P. Hersh und D. J. Montgomery (Text. Res. J. **22,** 805, 1952) hatten Leitfähigkeiten von Baumwolle gefunden, die den Befunden eines der Verfasser (J. W. S. Hearle, Text. Res. J. **43,** P 214, 1952) sowie anderer Autoren zu widersprechen schienen. Es wird gezeigt, daß der Einfluß der Zeit auf die Meßergebnisse berücksichtigt werden muß und daß dieser Einfluß bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit besonders groß ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cacella, A. F. u. H. J. White, Jr. Princeton, N. J., **Interaction of Acid-Treated Wool and Silk with Water Vapor and Water** (Wechselwirkung säurebehandelter Wolle und Naturseide mit Wasserdampf und Wasser). (Text. Res. J. **25,** 506, 1955). (10 S.)

Die benutzten Säuren zerfallen ihrer Wirkung nach (bei hohen relativen Feuchtigkeiten) in zwei Gruppen, nämlich a) solche, die sich wie Pikrinsäure verhalten und bei hoher rel. Luftfeuchtigkeit ebenso wirken wie bei niedriger und b) solche, die sich ähnlich wie Salzsäure verhalten und mit steigender Feuchtigkeit eine Zunahme des Aufnahmevermögens bewirken, sodaß es u. U. sogar zu einer echten Steigerung der Wasseraufnahme als Folge des Einbaus der sauren Verbindung in die Faser kommt, während die generelle Wirkung der Säurebehandlung darin besteht die Wasseraufnahme zu erniedrigen. Während letztere Wirkung einer Konkurrenz zwischen Säure und Wasser zuzuschreiben ist, werden für den die Wasseraufnahme steigernden Effekt verschiedene Einflüsse (osmotische Effekte bzw. Einflüsse der Ionenbeweglichkeit und Hydratation der Anionen) diskutiert. Die Untersuchungen umfassen außer den schon erwähnten Säuren noch Schwefelsäure, Oxalsäure, Säure und Salz von Orange II (bei Wolle) und Salzsäure bei Naturseide.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Loeb, L. u. L. Segal-New Orleans, **The Treatment of Cotton Cellulose with Aqueous Solutions of Ethylamine** (Die Behandlung von Baumwollzellulose mit wäßrigen Lösungen von Äthylamin). (Text. Res. J. **25,** 517, 1955). (3¹/₂ S.)

Während 70%ige wäßrige Lösungen von Äthylamin den kristallinen Anteil der Baumwollzellulose noch kaum beeinflussen, setzt schon bei nur wenig höheren Konzentrationen eine starke Verminderung ein, die bei noch höheren Konzentrationen zu einer noch zunehmenden Abnahme unter gleichzeitiger Abnahme des Polymerisationsgrades des säureresistenten Anteils (L. O. D. P. = leveling off degree of Polymerisation) führt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nelson, M. L., L. Segal u. H. M. Ziifle, New Orleans, **Effect of Kiering on the Crystallinity of Cotton Cellulose** (Einfluß des Kochens mit verdünnter Natronlauge unter Druck (Kiering) auf die Höhe des kristallinen Anteils in Baumwollzellulose). (Text. Res. J. **25,** 534, 1955). (6¹/₂ S.)

Als kristalliner Anteil wird der Rückstand angesehen, welcher nach Hydrolyse mit 6 normaler Salzsäure bei 100° C bei Benutzung der in Text. Res J. **18,** 149—154 (1948) angegebenen Methode verbleibt. Untersucht wird der Einfluß einer Extraktion mit Alkohol, des Kochens mit Wasser unter Druck und des Kochens mit verdünnter Natronlauge unter Druck. Es wurde auch der als Maß der Länge der Kristallite angesehene Polymerisationsgrad (L. O. D. P. = leveling off degree of polymerisation) nach Durchführung der verschiedenen Behandlungen bestimmt, ebenso das Feuchtigkeitsaufnahmevermögen (der Gleichgewichtswassergehalt) als Maß der inneren Oberfläche.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Stone, W. K., H. F. Schiefer und G. Fox, **Stress-Strain Relationship in Yarn Subjected to Rapid Impact Loading. Part I. Equipment, Testing Procedure and Typical Results** (Kraft-Dehnungs-Beziehungen bei stoßartig belasteten Fäden, I. Teil. Apparative Ausrüstung, Prüfverfahren und typische Untersuchungsergebnisse). (Text. Res. J. **25,** 520, 1955). (9 S.)

Anhand der Kinematographie des Bruchvorgangs wird gezeigt, daß der Belastungsstoß sich wellenförmig mit einer Geschwindigkeit von 2200 m/sec durch Nylonfaden hindurch ausbreitet und daß gewisse periodische Abweichungen im Kraft-Dehnungsverlauf hierdurch erklärt werden können. An der Bruchstelle von Nylonfasern tritt so starke Erwärmung auf, daß Schmelzen erfolgt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

McCrackin, F. L., H. F. Schiefer, J. C. Smith u. W. K. Stone, **Stress-Strain Relationships in Yarn Subjected to Rapid Impact Loading. Part II. Breaking Velocities, Strain Energies, and Theory Neglecting Wave Propagation** (Kraft-Dehnungsbeziehungen bei stoßartig belasteten Fäden. II. Teil. Bruchgeschwindigkeiten, Dehnungsenergien und die Vernachlässigung der wellenförmigen Ausbreitung in der theoretischen Behandlung). (Text. Res. J. **25,** 529, 1955). (5¼ S.)

Fadenproben von unverstrecktem Nylon, verstrecktem Nylon und Baumwolle sind mit ihren Enden zwischen einer kleinen und einer großen Masse eingespannt, deren letztere (Belastungs)geschwindigkeiten von 10 und 100 m/sec unterworfen werden kann. Die Untersuchung erfolgt kinematographisch mit sehr schneller Bildfolge. Die mathematische Analyse des Vorgangs führt auf eine Grenz-Bruchgeschwindigkeit, oberhalb derer stets Bruch erfolgt. Diese Grenzgeschwindigkeit ist eine von den Ausdehnungen des Fadens unabhängige Materialkonstante. Diese Größe ist für die Aufstellung von Sicherheitsbereichen wichtig. Es können auch für verschiedene Arten stoßartiger Belastung die Reißenergien berechnet werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Batzer, H.-Freiburg/Br., **Über physikalische Eigenschaften linearer Polyester.** (Makromolekulare Chemie **10,** 13, 1953). (17 S.)

Lineare gesättigte (LG), lineare ungesättigte (LU), lineare cyclische (LC), lineare substituierte (LS), verzweigte (V) und substituierbare (S) Polyester verschiedener Molekulargewichte wurden hergestellt und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, darunter besonders Faser- und Filmbildung, Erweichungstemperatur, Löslichkeit bzw. Quellbarkeit und Konsistenz untersucht. Bei LG aus verschiedenen Grundmolekülen beginnt die Faserbildung, wenn etwa 80 Esterbindungen im Makromolekül vorhanden sind. Bei Fraktionen beginnt die Faserbildung erst bei höheren Molekulargewichten. LU zeigen bei symmetrischem Aufbau des Grundmoleküls gute Faser- und Filmbildung (Fumarsäure/Hexandiol), bei asymmetrischem Aufbau (Maleinsäure/Hexandiol) entstehen viskose Öle oder zähe Massen. Auch bei LC fördert die Ausbildung einer Zickzackkonfiguration das Faserbildungsvermögen und in gleicher Weise die Kristallisationsfähigkeit (Beispiel: Terylen). LS zeigen wegen der durch die Substituenten behinderten Kristallisationsfähigkeit keine Faserbildung, obwohl die Moleküle gestreckter sind als bei den entsprechenden LG (Beispiel: Dibutylsebacinsäure/Hexandiol im Vergleich zu Sebacinsäure/Hexandiol). V zeigen bei geringen Anteilen längerer Seitenketten eine Herabsetzung der Faserbildung, bei höheren Anteilen Kautschukelastizität. Lineare S, die im nicht substituierten Zustand noch Filme und Fasern bilden, verlieren diese Eigenschaft durch Substitution mit Aminen, wobei wachsartige oder kautschukelastische Produkte entstehen. Substitution mit Diaminen führt zur Vernetzung und liefert je nach der Beweglichkeit der vernetzenden Brücke spröde oder deformierbare Produkte.

H. Corte (Mannheim)

c) Textilveredlung

Kramer, M.-Leverkusen, **Silikone und ihre Einsatzmöglichkeit in der Textilveredlung.** (Melliand Textilber. **36,** 806, 1955). (4 S.)

Nach einem Überblick über die Geschichte der Chemie der Silikone werden die Makromoleküle nach dem Grad der Funktionalität der Grundmoleküle eingeteilt und die Möglichkeiten zur Bildung linearer und zyklischer Polymerer sowie der Zusammenhang zwischen mechanischem Verhalten, Molekulargewicht und Vernetzung besprochen, ferner Herstellungsmethoden und Anwendungsmöglichkeiten bei der Textilveredlung und Schaumbekämpfung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Florio, P. A. u. E. P. Mersereau-Yonkers, **Control of Appearance Changes due to Soiling. The Mechanism, Measurement, and Reduction of Soiling Changes in Carpet During Use** (Bestimmung von Änderungen in der äußeren Erscheinung als Folge von Verschmutzung. Mechanismus, Messung und Verminderung von Verschmutzungsbedingten Veränderungen bei der Benutzung von Teppichen). (Text. Res. J. 25, 641, 1955). (9 S.)

Es gelingt bei Teppichen durch Behandlung mit einer Kombination von Metalloxyden, die einen Durchmesser zwischen 0.1 und 4 μ haben, das Unansehnlichwerden infolge von Verschmutzung beträchtlich hinauszuschieben (bis zum Drei- bis Vierfachen der normalen Zeit). Es wird angenommen, daß die Partikeln der Behandlungsmittel den Schmutzteilchen dadurch den Zutritt zu den Fasern verwehren, daß sie diejenigen Stellen auf deren Oberfläche besetzen, die sonst von den Schmutzteilchen besetzt werden. Der günstige Effekt tritt sowohl bei Wolle wie Zellwolle, Kunstseide, Viskose-, Acetatfaser, Nylon, Jute und Baumwolle ein.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schuyten, Y. A., J. W. Weaver u. J. D. Reid-New Orleans, **Effect of Flameproofing agents on Cotton Cellulose** (Wirkung von Flammschutzmitteln bei Baumwollzellulose). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1433, 1955). (7 S.)

Es wurden insbesondere folgende Flammschutzmethoden geprüft: 1) Acetylieren der Baumwolle bis zu Acetylgehalten von 8.5 bis 27.3%; 2) Aufbringen von 40% eines aus Antimonoxyd, gechlortem Paraffin und Harnstoff-Formaldehyd bestehenden Flammschutzmittels; 3) Behandlung mit einem Tetrakis-(oxymethyl)phosphoniumchloridamin-Harz und 4) Behandlung mit einem Telomerpolymeren aus Phosphoniumchlorid und Triallylphosphat. Die thermische Zersetzung wurde anhand des Trockensubstanzverlustes geprüft (wobei nach Flammbehandlung sofort in eine CO_2-Atmosphäre gebracht wurde). Der Hauptvorgang besteht in einer Wasserabspal-

tung aus der Zellulose; Geschwindigkeit und Verlauf der Vorgänge werden durch die Flammschutzmittel so beeinflußt, daß die Gasproduktion vermindert, die Zersetzung der Zellulose aber beschleunigt wird. Obwohl die erzeugten Gase brennbar sind, werden sie im Fall der Flammschutzmittel schon bei so niedrigen Temperaturen abgegeben (und durch Zerstreuung verdünnt), daß keine Entflammung einzutreten braucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Marzahl, H.-Kronach (Bayern), **Einfluß des Quarzes auf die Porzellanfestigkeit.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 203, 1955). (7½ S.)

In einer mathematischen Betrachtung wird bewiesen, daß die verschiedenen Wärmedehnzahlen des Quarzes und der glasigen Phase der Grundmasse eine Verspannung der Glasphase zur Folge haben, die für die Festigkeit von erheblicher Bedeutung ist. Abgesehen von einigen Materialkonstanten hängt die Verspannung im wesentlichen ab von der Gesamtoberfläche der restlichen Quarzmenge, multipliziert mit der dritten Wurzel aus dem Volumen der restlichen Quarzmenge im Porzellan. Bestimmend für beide Faktoren ist die Kornfeinheitskennlinie und die Abschmelzung der Quarzkörner. Je größer die Verspannung ist, um so höher ist die Porzellanfestigkeit. Mit diesem Gesetz findet die Frage nach der Ursache der die Festigkeit verbessernden Wirkung des Quarzes im Porzellan ihre Beantwortung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kerkhof, F., R. Seeliger und W. Westphal-Freiburg (Br.), **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Opakglasbruchflächen.** (Glastechn. Ber. **28**, 262, 1955). (2½ S.)

Zum Unterschied von organischen Gläsern zeigen Silikatgläser beim Zerreißbruch keine plastischen Verformungen der Bruchränder, jedoch können plastische Verformungen beim Ritzen auftreten. Verff. wollen die Frage klären, ob bei Bruchgeschwindigkeiten von 100 m/sec in Dimensionen unter 1μ plastische Erscheinungen erkennbar sind, und wählen dazu Opakgläser, weil diese durch kristalline Fluoridausscheidungen die gegenseitige Zuordnung der beiden Bruchflächen erlauben. Versuche mit dem Lackabdruckverfahren ergaben, daß der Bruchverlauf durch die Fluoridkristalle etwas gestört wird, indem sich „Fähnchen" in der Bruchrichtung bilden. Die einander zugehörigen Bruchmarken geben bis in die Dimensionen von 0,1 μ keine Hinweise auf ein plastisches Bruchverhalten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Deeg, E. und A. Dietzel-Würzburg, **Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Gläser.** (Glastechn. Ber. **28**, 221, 1955). (11½ S.)

Nach einer Besprechung der bisherigen Anschauungen über die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit und der elastischen Konstanten vom Faserdurchmesser und der Zeitabhängigkeit der Fasereigenschaften (Kettenähnliche Atomanordnung in Richtung der Faserlängsachse; Kerbstellentheorie; schwache, quer zur Faserrichtung liegende Bindungen; Druckvorspannung im Fasermantel) berechnen Verff. die Temperaturverteilung in einer Glasplatte und einer Glasfaser während des Abschreckens und finden aus thermodynamischen Überlegungen, daß in einer Faser keine mechanischen Spannungen entstehen können. — Zur Smekalschen Kerbstellentheorie ergibt sich ein bedingter Zusammenhang insofern, als die Zahl der örtlichen Rißbildungen und damit der Kerbstellen bei frisch hergestellten Fasern sehr klein ist, bzw. daß nur „latente Kerbstellen" vorhanden sind, daß aber im Laufe der Zeit die bei hoher Temperatur eingefrorene Struktur in eine bei Zimmertemperatur stabilere übergeht, d. h. daß in lokalen Bereichen Kerbstellen aufgerissen werden. — Eine strukturelle Deutung der Fasereigenschaften wird auf Grund der Unterschiede der Si-O-Abstände im eingefrorenen Zustande und bei Zimmertemperatur gegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gruner, E.-Mettlach/Saar, **Zur Kenntnis der in den Tonen enthaltenen organischen Substanz. I. Die organische Substanz der Tone als Bodenbestandteil.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 169, 1955). (3½ S.)

Die organische Substanz der Tone, allgemein „Humussubstanz" genannt, ist von erheblicher keramischer Bedeutung. Ihr Bildungsmechanismus ist der gleiche, der im Inkohlungsprozeß zu den festen Brennstoffen führt. Vom Lignin ausgehend, durchschreitet er dabei den „Humo-Lignin-Komplex" mit den Humusvorstufen, echten Humusstoffen und Humuskohle als Endglied. In diesem stetig fortschreitenden Humifizierungsprozeß sind definierte chemische Verbindungen kaum zu erwarten: Die Humusstoffe der Tone sind je nach ihrem Alter und Umwandlungsgrad Gemische aller möglichen Stufen dieses Prozesses.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gruner, E.-Mettlach/Saar, **II. Die geochemische Bedeutung der organischen Substanz der Tone.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 199, 1955). (4½ S.)

Verwitterungsbeeinflussung der silikatischen Gesteine und Transport ihrer Verwitterungsprodukte sind die grundlegenden Faktoren der geochemischen Wirkung der Humusstoffe, deren Beihilfe sich sowohl auf die Organismen und ihre Stoffwechselprodukte, als auch auf ihre postmortalen Zersetzungsprodukte erstreckt, zu denen die Humusstoffe gehören. Der auf Schutzkolloidwirkung beruhende Materialtransport ist abhängig vom Ladungssinn der kolloiden Verwitterungsprodukte. Sehr wahrscheinlich bestehen in den Tonen gewisse Bindungsverhältnisse zwischen Tonmineral- und Humusanteil, die sich zwischen rein adsorptiver und mehr chemischer Bindung bewegen. Zum Unterschied von den „Braunhumussäuren" (freie Humusverbindungen) werden die „Grauhumussäuren" als Humosilikate angesprochen, deren Existenz allerdings noch hypothetisch ist. Es wird weiter auf die Frage eingegangen, wie die Humusstoffe in die Tone gelangt sind (Besiedlung, Einschwemmung, Infiltration von oben) und die Möglichkeit erörtert, daß die Grauhumussäuren Reste des Primärhumus des Transportmittels sind. Weiterhin wird die Humusbildung durch bakterielle Tätigkeit besprochen, wobei sich Zusammenhänge mit den keramischen Vorgängen des Maukens, Sumpfens und Faulens der Tone ergeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Boettcher, A.-Frankfurt/Main, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Glanzmetallen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **32**, 175, 1955). (6 S.)

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Glanzgoldschichten wurde sowohl das Abdruckverfahren (Polystyrol mit SiO-Aufdampfschicht) als

auch das Einbrennverfahren auf dünnen Trägerhäutchen ($SiO \rightarrow SiO_2$) verwendet. Als Goldpräparate kamen sowohl handelsübliche Glanzgoldlösung NF 12, die sich als elektronenoptisch leer erwies, als auch reine organische Goldlösungen zur Verwendung. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß alle Präparate beim Erhitzen die Goldinterferenzen liefern, jedoch bei Temperaturen unterhalb 250° mit stark vergrößerter Gitterkonstante (4,92 Å gegenüber 4,07 Å normal) Interessant ist die Feststellung, daß bei 400° gebrannte glasierte Porzellanoberflächen glatter sind als bei 900° gebrannte, was auf Entglasungserscheinungen zurückzuführen ist. Bei sämtlichen Versuchen mit Glanzgoldlösungen zeigte sich eine Vergröberung der Einbrennschichten infolge Sammelkristallisation unter Bildung inselförmiger Strukturen mit zunehmender Einbrenntemperatur. Bei Verwendung handelsüblicher Goldlösungen tritt außerdem ab etwa 850° eine Veränderung der SiO_2-Unterlage mit Entglasungserscheinungen (Cristobalit) auf, die unter Umständen nachteilige Folgen für die Struktur der Glanzgoldschicht und deren Haftfestigkeit haben können. Solange die Unterlage amorph ist, scheint sich eine „Haftschicht" zwischen Unterlage und Goldschicht auszubilden. Gute elektronenmikroskopische Aufnahmen veranschaulichen die Ergebnisse.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rasch, R., **Schlackentränkung durch Kapillarwirkung und Diffusion.** (Sprechsaal **88,** 196, 1955). (9 S.)

Die Einwirkung von Schlacken oder Schmelzen auf feuerfeste Steine beruht auf zwei Erscheinungen: Durchtränkung mit Schmelzgut und Schlackenangriff. Verf. versucht auf Grund der Erkenntnisse der Kristallchemie, der Feinstruktur und Bindungskräfte in Kristallen und Gläsern die Erscheinungen des Schlackenangriffes zu erklären. Grob- und Feinstruktur des Steines, aber auch die Aufspaltung des kristallinen und glasigen Silikatnetzwerkes durch Kationen beeinflussen die Benetzung, Oberflächenspannung und Diffusion. Die Benetzung ist einem Lösungsvorgang ähnlich und erfordert Gleichartigkeit der chemischen Bindung bei beiden Partnern, was bei Silikatsystemen dadurch gegeben ist, daß sowohl homöopolare als auch heteropolare Bindungen vorliegen. Je besser die Vernetzung im Stein ist, um so geringer ist seine Benetzung mit Schlacke, und um so größer ist der Randwinkel. Je geringer der Randwinkel, desto größer ist die Tendenz des Steines zur kapillaren Einsaugung. Die Oberflächenspannung scheint dagegen mit der Elektronendichte bzw. der Art der chemischen Bindung in Verbindung zu stehen. Je geringer die Bindungskräfte sind, desto geringer ist auch die Oberflächenspannung. Benetzung und Oberflächenspannung führen zur kapillaren Tränkung des Steines in Abhängigkeit von der Viskosität der Schmelze. Es gibt aber außerdem noch die Tränkung durch Grenzflächendiffusion und Diffusion fehlgeordneter Teilchen ins Kristallinnere, die zur Anreicherung nicht komplexer Kationen, nicht aber von $[SiO_4]$- und $[AlO_6]$-Komplexen in der Tiefe des Steines führen, wobei die Flußmittelwirkung der angereicherten Kationen die Zerstörung des Steines beschleunigt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Ochotin, M. W., **Zur Frage des Einflusses der Viskosität auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Silikatgläsern.** (Silikattechnik **6,** 11, 1955). (2 S.) (Übersetzt aus Z. Phys. Ch., (Moskau) **28,** 254, 1954.)

Nach Leontjewa (Phys. Z. UdSSR **15,** 134, 1941) ist die Kristallisationsgeschwindigkeit silikatischer Gläser $v = K_1/\eta + K_2 \log \eta$, wobei η die Viskosität in Poise, K_1 und K_2 Konstanten sind. Die Formel gilt nur für Temperaturen unterhalb der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit (T_m). Verf. nimmt an, daß in kleinen Temperaturintervallen ober- oder unterhalb T_m die Abhängigkeit sowohl des $\log \eta$ als auch des $\log v$ von der reziproken Temperatur 1/T linearen Charakter hat und entwickelt die Formel $v = A\eta B$, wobei A und B Konstanten sind. Die tabellarische Zusammenstellung der berechneten Werte, sowohl der von Leontjewa als auch seiner eigenen ergibt, daß die letzteren wesentlich näher den gemessenen liegen als die von Leontjewa, wobei eigene Versuche und die von Leontjewa an 12 verschiedenen Gläsern im System $SiO_2/Al_2O_3/CaO/MgO/Na_2O$ als Grundlage dienen. Die nach der älteren Formel von Frenkel (Z. Phys. UdSSR **1,** 498, 1932) weichen dagegen stark von den jetzt erhaltenen Ergebnissen ab und sind in die Tabelle nicht mit aufgenommen

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Frehn, F., W. Hotop, G. Stempel-Dortmund-Aplerbeck, **Filter aus Sintermetallen. Aufbau, Werkstoffeigenschaften und Einsatzmöglichkeiten.** (Werkstoffe u. Korrosion **6.,** 385, 1955) (4 S.)

Der Aufbau poröser Sintermetalle und der Einfluß der Kornform der verwendeten Pulver auf die Anordnung der erwünschten Filterkanäle wird erläutert. Die bis jetzt zur Verfügung stehenden Werkstoffe und ihre Eigenschaften werden hinsichtlich ihres Druckverlustes, der chemischen Beständigkeit, sowie der mechanischen und physikalischen Eigenschaften besprochen. Beispiele aus der Praxis geben einen Überblick über die Möglichkeiten, die spez. Eigenschaften poröser Sintermetalle sinnvoll auszunutzen. Poröse Sintermetalle werden für Filter, zur gleichmäßigen Verteilung von Gasen und Flüssigkeiten, als Separatoren, als Mengenbegrenzer und Flammensperren verwendet.

F. Peters (Hagen)

Eisenstecken, Franz-Essen, **Die Alterungsbeständigkeit von Schmierölen, ihre Bedeutung und Bestimmung.** (Glückauf **91,** 625, 1955). (7 S.)

Der Beginn der Schlamm- und Asphaltabscheidung kann bei Umlaufschmierölen durch den bisher üblichen Analysengang, z. B. durch Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl, nicht klar erkannt werden. Zur Ermittlung sich bildender organischer Fremdstoffe wurde in Verbindung mit betrieblichen Feststellungen ein bekanntes Alterungsverfahren mit einem modifizierten Harztest gekoppelt. Die Großzahlforschung gestattet die Errechnung von sogenannten Alterungswerten, die sich durch Addition von Alterungsstoffen in Potenzwerten ergeben, deren Richtigkeit durch Betriebsuntersuchungen bestätigt ist. Es wird versucht, die gesammelten Erkenntnisse auch zur Beurteilung von Frischölen heranzuziehen.

F. Peters (Hagen).

Reichelt, W.-Hanau, **Veredelung und Korrosionsschutz von Oberflächen durch Hochvakuum-Bedampfung.** (Z. Metallk. **46,** 268, 1955). ($3^1/_2$ S.)

Kurze Übersicht über spezielle Oberflächenprobleme, deren Lösung durch Hochvakuumbedampfung möglich ist, Anlauf- und Korrosionsschutz von Metalloberflächen, Verdampfungsquellen, Verdampfung und Kondensation im Hochvakuum, über Vakuum-

bedingungen, Vakuumpumpen unter Berücksichtigung neuer Entwicklungen und schließlich über Aufbau und Einrichtung von industriellen Anlagen.

F. Peters (Hagen).

Machu, W.-Cairo, **Der derzeitige Stand der Phosphatierung von Eisen- und Nichteisenmetallen.** (Werkstoffe u. Korrosion **6,** 72, 1955) (9 S.)

Für die Kinetik der Bildung und Zerstörung von Phosphatschichten wurden vom Verfasser mathematische Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und experimentell bestätigt. Die Porosität der Phosphatschichten wurde zu 0,3% der Gesamtfläche ermittelt. Wegen dieser verhältnismäßig hohen Porosität werden die Phosphatüberzüge nur in Verbindung mit Ölen, Lacken oder Anstrichen verwendet.

Die Verfahren der Phosphatierung werden im einzelnen beschrieben. Je nach Badzusammensetzung und Behandlung erhält man dickere oder dünnere Überzüge in der Stärke von 3—15 μ. Dickere Phosphatschichten werden geölt, dünnere Schichten bilden die Grundlage von Anstrichen. Neben dem Korrosionsschutz dienen die Phosphatüberzüge auch zur Vermeidung der Reibung von aufeinander gleitenden Maschinenteilen. Diese Phosphatschichten werden in Verbindung mit Schmiermitteln angewendet. Von besonderer Bedeutung ist die Phosphatierung als Hilfsmittel bei der Bearbeitung von Eisen und Stahl, z. B. Tiefziehen.

F. Peters (Hagen).

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Rost, U.-Göttingen, **Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Schmierölen. 1. Prüfung der Brauchbarkeit der Vogel-Cameronschen Formel für die Darstellung des V. T.-Verhaltens von Ölen.** (Erdöl u. Kohle **8,** 468, 1955). (4¾S.)

Das V. T.-Verhalten von Flüssigkeiten wird befriedigend durch die Vogelsche Formel dargestellt, die zwar ursprünglich rein interpolatorisch gefunden wurde, sich aber, wie aus einer Arbeit des Verfassers (Kolloid Z. 142, 132, 1955) hervorgeht, auch theoretisch begründen läßt. Da sie drei Materialkonstanten enthält, eignet sich jedoch diese Formel nicht für die Konstruktion eines Diagramms, in dem sich die V. T-.Abhängigkeiten als Geraden darstellen. Cameron erkannte nun aber auf Grund von Messungen, die Erk und Eck an einigen Eichölen der P. T. R. durchgeführt hatten, daß man die Vogelsche Formel bei Beschränkung ihrer Gültigkeit auf Mineralöle und Inkaufnahme einer Genauigkeitseinbuße um eine Konstante reduzieren kann, um sie so für den Aufbau eines Viskositätsdiagrammes geeignet zu machen.

Da die Überlegungen Camerons sich nur auf ein verhältnismäßig kleines Versuchsmaterial stützen, war es die Aufgabe des vorliegenden ersten Teiles einer aus vier Einzelberichten bestehenden Arbeit, die Gültigkeit der von Cameron um eine Konstante reduzierten Vogelschen Formel

$$\eta = k\, e^{\frac{b}{\vartheta + 95}}$$

an Meßwerten zu prüfen, die an einer größeren Anzahl von handelsüblichen Ölen gewonnen wurden. Bei der Prüfung, zu der 35 Öle herangezogen wurden, wurden die Materialkonstanten k und b jeweils mit Hilfe der Ausgleichsrechnung aus den Meßwerten bestimmt und als Maß für die Güte der Formel der mittlere relative Fehler zwischen den mit der Formel errechneten und den gemessenen Werten verwandt. Es ergab sich, daß dieser mittlere Fehler bei allen nichtsynthetischen Ölen im Temperaturbereich von 20° bis über 100° C 2% nicht übersteigt, daß also die Vogel-Cameronsche Formel die V. T.-Abhängigkeit dieser Stoffe mit einer für die Praxis voll ausreichenden Genauigkeit darzustellen vermag.

U. Rost (Göttingen)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Ravenscroft, P. H. und M. E. Turney-Whiting, Indiana, **Detergents from Synthetic Olefins** (Waschmittel aus synthetischen Olefinen). (J. Am. Oil Chem. Soc. **32,** 418, 1955). (2½ S.)

Olefine aus der Fischer-Tropsch-Synthese wurden fraktioniert. Aus den einzelnen Fraktionen von C_{11} bis C_{16} sowie aus der Mischung dieser Fraktionen wurde je ein Natriumalkylbenzolsulfonat und ein Natriumalkylsulfat hergestellt. Diese Produkte wurden auf Wasch-, Schmutztrage-, Schaum- und Netzvermögen geprüft. Zum Vergleich wurden aus tetramerem Propylen hergestelltes Natriumalkylbenzolsulfonat sowie Natriumlaurylsulfat herangezogen. Die aus den Fischer-Tropsch-Olefinen erhaltenen Produkte erwiesen sich im allgemeinen als den Vergleichsprodukten überlegen.

H. Lange (Düsseldorf)

Weil, J. K., R. G. Bistline jr. und A. J. Stirton-Philadelphia, **Synthetic Detergents from Animal Fats V. Esters from Alpha-Sulfonated Fatty Acids and Sodium Isethionate** (Synthetische Waschmittel aus tierischen Fetten. V. Ester aus α-sulfonierten Fettsäuren und Natriumisäthionat). (J. Am. Oil Chem. Soc. 32, 370, 1955). (2¼ S.)

Die Natriumsalze der 2-Sulfoäthyl-α-sulfopalmitinsäure, -stearinsäure und -behensäure, sowie der 1-Methyl-2-sulfoäthyl-α-sulfostearinsäure wurden hergestellt. Die Produkte sind wesentlich beständiger gegen Säure und Alkali als das zum Vergleich herangezogene Natrium-2-sulfoäthyl-oleat (Igepon A-Typ). In ihrem Kalkseifendispergiervermögen entsprechen sie etwa dem Vergleichsprodukt. Ihre Schaumbeständigkeit ist geringer. Die oberflächen- und grenzflächenspannungserniedrigende Wirkung ist nicht sehr ausgeprägt. Die Produkte sind leicht löslich und nach Ergebnissen von Laboratoriumswaschversuchen in Verbindung mit als Zusatz zu Grobwaschmitteln üblichen anorganischen Salzen wirksame und härtebeständige Waschmittel.

H. Lange (Düsseldorf)

Piskur, M. M.-Chikago, **Report of the Literature Review Commitee. 21st Annual Review of the Literature on Fats, Oils and Detergents. II.** (Bericht des Ausschusses für Literaturübersicht. 21. Jahresübersicht der Literatur über Fette, Öle und Reinigungsmittel. II.). (J. Am. Oil Chem. Soc. **32,** 319, 1955). (22 S.)

Diese Übersicht enthält auch ein Kapitel über Reinigungsmittel, welches die Literatur über deren Herstellung, chemische Analyse und anwendungstechnische Prüfungen umfaßt.

H. Lange (Düsseldorf)

Weatherburn, A. S. u. C. H. Bayley-Ottawa, **The Soiling Characteristics of Textile Fibers. Part I.** (Die Anschmutzungscharakteristik textiler Fasern Teil I). (Text. Res. J. **25,** 549, 1955) (10 S.)

Es wird gezeigt, daß die Anschmutzungsneigung von Fasern nicht ohne weiteres aus Reflexionsmessungen ermittelt werden darf und daß ein gutes Kri-

terium der vom Verfasser definierte „effektive Schmutzgehalt" ist, also das Produkt aus dem Gewicht des zurückgehaltenen Schmutzes, multipliziert mit dem spezifischen Lichtabsorptionsvermögen dieses Schmutzes. Folgende Reihenfolge der Anschmutzbarkeit wird gefunden, geordnet nach zunehmender Anschmutzbarkeit: Baumwolle, Acetat, Viskose, Polyamidfaser (verschieden groß je nach den Anschmutzungsbedingungen), Wolle.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Chandler, R. C. und W. E. Shelberg-San Francisco, **The Role of Colloidal Electrolytes in Decontamination Studies** (Die Rolle von Kolloidelektrolyten bei Untersuchungen über die Schmutzentfernung). (J. Colloid. Sci. **10,** 393, 1955). (9½ S.)

Als Testanschmutzung wurde mit ^{91}Y indiziertes Yttriumhydroxyd, das auf einer mit Marinegrau angestrichenen Metallunterlage niedergeschlagen war, verwendet. Die Entfernung dieser Anschmutzung durch Lösungen von Kaliumlaurat und -palmitat wurde bei verschiedenen Konzentrationen unter konstant gehaltenem pH-Wert ermittelt. Außerdem wurden Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der Lösungen gemessen. Die Reinigungswirkung nahm bei beiden Seifen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) mit steigender Konzentration nur geringfügig zu, oberhalb der CMC jedoch erheblich. Die Oberflächenspannung zeigte jedoch bis zur CMC einen starken Abfall. Unter den Bedingungen dieser Versuche besteht also keine Beziehung der Reinigungswirkung zur Oberflächenspannung, wohl aber zur Mizellenkonzentration. Der zwar geringfügige, aber beständige Anstieg der Reinigungswirkung unterhalb der CMC deutet in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitskurven darauf hin, daß schon unterhalb der CMC geringe Mengen von Mizellen aus den Hydrolyseprodukten der Seifen gebildet werden.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Svensson, J.-Guldsmedshyttan (Schweden), **Das Stripa-Schwimm-Sink-Verfahren** (Erzmetall **8,** 147, 1955). (5½ S.)

Das neuentwickelte Verfahren des Verfassers zur Schwimm-Sink-Scheidung besitzt anstatt einer Suspension ein in einem Schütteltrog vorwärts bewegtes Schwerstoff-Setzbett. Da dieses etwa 60 Vol.-% Feststoff enthalten kann, lassen sich höhere Wichten als bei anderen Verfahren erreichen. Eine im November 1953 errichtete Versuchsanlage wird beschrieben. Mit einem Herdkonzentrat als Schwerstoff, das aus einer Mischung Hämatit und Magnetit mit 65 Gewichts-% Fe besteht, wird eine Trennwichte von 3,3 erreicht. Die Ausbringenswerte entsprechen denen der alten Verfahren. Bemerkenswert ist der hohe Durchsatz des Schütteltrogs.

F. Peters (Hagen)

Trawinski, Helmut-Wiesbaden, **Der Klassiereffekt, dargestellt im Rosin-Rammler-Bennett-Netz** (Erzmetall **8,** 162, 1955). (7 S.)

Zur Wiedergabe von Mahl- und Klassiervorgängen besitzt das RRB-Körnungsnetz eine große Anschaulichkeit. Die Körnungslinie der in verdünnter Phase anfallenden Feinfraktion läuft derjenigen des Klassiereinlaufs nahezu parallel, die der eingedickten Grobfraktion biegt steil nach unten ab. Es wird nachgewiesen, daß dieses Verhalten einen grundsätzlichen Charakter trägt. Aus dem Abstand der Körnungslinie von Feinfraktion und Rohgut im RRB-Netz kann auf die Trennkorngröße geschlossen werden. Diese Relation kann quantitativ formuliert werden.

Ein steiler Verlauf der Feinkornlinie gegenüber dem Einlauf deutet auf scharfe Klassierungen hin. Die Trennkorngröße wird niedriger. Verläuft die Feinkornlinie flacher als die des Zulaufs, so hat sich dem Klassiereffekt ein Zerkleinerungseffekt überlagert. Die Trennschärfe der Klassierung läßt sich aus der Lagebeziehung zwischen Grobfraktion und Einlaufgut abschätzen. Eine starke Spreizung mit Zunahme der Steilheit im unteren Bereich des RRB-Netzes deutet eine scharfe Klassierung an.

F. Peters (Hagen)

Batel, W.-Aachen, **Neue Erkenntnisse über Siebvorgänge. I. Teil: Eigenschaften feuchter Haufwerke und Vorgänge auf Schwingsiebböden.** (VDI-Z. **97,** 393, 1955). (8 S.)

Die Beeinflussung von Siebvorgängen durch Feuchtigkeit beruht im wesentlichen darauf, daß durch die äußere Kornfeuchtigkeit kapillare Haftkräfte verursacht werden, die den Siebkräften entgegen wirken, welche das Feinkorn aus dem Siebgut heraus und durch die Maschen fördern. Die verschiedenen Arten der Bindung des Wassers in einem Hauf-Werk sowie die Größen und Abhängigkeiten der Haftkräfte wurden für sich allein und im Zusammenhang mit den Siebkräften untersucht. An Hand von praktischen Versuchen konnten verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung der Siebleistung durch Vergrößerung der Siebkräfte und durch Verkleinerung der kapillaren Haftkräfte ermittelt werden.

II. Teil: Siebverstopfungen und ihre Beseitigung. (VDI-Z. **97,** 417, 1955). (8 S.)

Der Siebvorgang wird in bestimmten Feuchtigkeitsbereichen nicht nur durch das Anhaften von Feinkorn am Siebgroben, sondern auch durch Siebverstopfungen erschwert. Die verschiedenen Verfahren zum Verhüten oder Beseitigen der Verstopfungen sind in einer Versuchsanlage geprüft worden. Es zeigte sich, daß die Siebleistung durch elektrische Widerstandsheizung und induktive Beheizung des Siebes erhöht wird. Auch das Ändern des Randwinkels, die Ausführung des Siebbodens, die Amplitude des Siebschwingungen und Oberschwingungen können das Siebergebnis günstig beeinflussen. Dagegen haben sich Einwirkungen auf die Zähigkeit und die Oberflächenspannungen sowie elektrische Felder als nicht zweckmäßig erwiesen. Mechanische Vorrichtungen zum Freimachen verstopfter Siebe sind schon länger in verschiedenen Ausführungen in Gebrauch.

F. Peters (Hagen)

Batel, W.-Aachen, **Fortschritte in der Zerkleinerungstechnik.** (Umschau **55,** 297, 1955). (3½ S.)

Berichtet wird über einige neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Zerkleinerungstechnik. Nach kurzem Eingehen auf die Zerkleinerungsarbeit und den Gütegrad von Zerkleinerungsmaschinen wird gezeigt, daß Lockerstellen die Zerkleinerung erleichtern. Im weiteren werden Prallbrecher und Prallmühlen, Strahlmühlen, die Zerkleinerung durch ex-

pandierte Gase und Dämpfe, die Feinmahlung, die Rohrmühlen und die Schwingmühlen beschrieben. Die Grenzen der Feinmahlung werden aufgezeigt.

F. Peters (Hagen)

Sun, S. C., L. Y. Tu u. E. Ackerman, **Mineral Flotation with Ultrasonically Emulsified Collecting Reagents** (Mineral-Flotation mit durch Ultraschall emulgierten Sammler-Reagentien). (Mining. Eng. **7,** 656, 1955). (5 S.)

Für Emulsionen gilt verbreitet die Bancroftsche Adsorptionsfilm- oderDoppelgrenzflächenspannungsthoerie. Eine Folgerung wäre, daß im Wasser lösliche emulgierende Stoffe Öl-in-Wasser-Emulsionen, solche in Öl lösliche jedoch die umgekehrten Emulsionen ergeben. Die Herstellung von Emulsionen von Kollektoren der Flotation in Wasser mittels Ultraschall wird vorliegend nach etwas abgewandelten Verfahren durchgeführt. Sie wird verbessert durch den Grad der Hydrophilie des Kollektors und durch erhöhte Intensität der Wellen — ohne Emulgator verläuft das besser bei niederer als bei hoher Konzentration des Kollektors. Eine tabellarische Zusammenstellung und Kurvendarstellungen belegen dies für verschiedene Kollektoren im einzelnen. Die Wirksamkeit der Wellenintensität hängt mit der bekannten Kavitation zusammen. Der Einfluß der Kollektorkonzentration mag verstanden werden einerseits aus dem wasserunlöslichen Überschuß des Kollektors, den der Ultraschall emulgieren muß, aber auch aus der Hemmung von Kavitation durch die zunehmende Viskosität der Emulsion wie dem Bestreben der dispergierten Teilchen zur Wiedervereinigung bei höherer Konzentration. — Für die Flotationstechnik ist bedeutsam, daß durch Ultraschall emulgierte Kollektoren, sonderlich die unlöslichen und die leicht löslichen, viel wirksamer sind als nicht emulgierte. Dieses Ergebnis soll hauptsächlich verstanden werden durch die Reduzierung der Tröpfchengröße und die Zunahme der Hydratation des Kollektors durch die Ultraschallemulgierung.

H. Seifert (Münster)

Jessnitz, W.-Dortmund, **Elektrische Feinfilter in Zellenform.** (Erdöl und Kohle **8,** 493, 1955). (3 S.)

Es wird ein Gerät beschrieben, daß zur Filterung der Luft von industriellen Verunreinigungen in Fabriken, Bergwerken oder Krankenhäusern dient. Es setzt sich im wesentlichen aus einer Ionisationszone und einer Niederschlagszone zusammen. Die Ionisationszone besteht aus plattenförmigen Elektroden mit Erdpotential zwischen denen Wolframdrähte isoliert aufgehängt sind, die mit einer positiven Gleichspannung von 12000 V beschickt werden. Die Staubteilchen werden beim Durchgang zwischen den Sprühdrähten positiv aufgeladen und in der Niederschlagszone, die sich aus abwechselnd positiv und negativ aufgeladenen Platten (6500 V) mit einem Abstand von jeweils 10 mm zusammensetzt, an den negativen Platten abgefangen. Nach Angaben des Verfassers ist das Filter für Teilchen innerhalb eines Größenbereiches von 100 μ bis zu 0,001 μ wirksam. Die Strömungsgeschwindigkeit der staubbeladenen Luft sollte jedoch 2 m/s nicht überschreiten, um einen guten Wirkungsgrad der Abscheidung zu gewährleisten. Dieser soll bei gleichen Voraussetzungen weitaus besser sein als der mechanischer Filter und soll von der Lufttemperatur und der Staubart weitgehend unabhängig sein. Je nach den Erfordernissen kann das Filter in beliebiger Größe hergestellt werden.

H.-W. Georgii (Frankfurt/M.)

20. Sonstiges

McLean, D. A., H. A. Birdsall und C. J. Calbick-Murray Hill, New Jersey, USA., **Mikrostruktur von Kondensatorpapier.** (Ind. and Eng. Chem. **45,** 1509, 1953). (7 S.)

Die Dicke von Kondensatorpapier liegt bei 10 μ, d. h. sie ist geringer als der Durchmesser der Cellulosefasern (25—30 μ), aus denen es besteht. Mikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die Fasern im Papier zu flachen Bändern gepreßt vorliegen. Jedoch ließen weder die chemischen Eigenschaften verschiedener untersuchter Papiere noch deren physikalische Eigenschaften (Porosität, scheinbare Dichte usw.) eine Beziehung zu den beobachteten großen Unterschieden im elektrischen Verhalten der Papiere, speziell in der Lebensdauer der Kondensatoren, erkennen.

H. Corte (Mannheim)

Wiley, A. J., J. F. Harris, J. F. Saeman u. E. G. Locke, Madison, **Wood Industries as a Source of Carbohydrates** (Holzindustrien als Kohlehydratquelle). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1397, 1955). (7½ S.)

Überblick über die Verwertung der Holzabfälle sowohl der Holzverarbeitung wie der Holzaufschlußverfahren (unter Berrücksichtigung der gebietsmäßigen Unterschiede in den USA). Ferner wird ein Überblick über die verschiedenen, insbesondere die deutschen und amerikanischen Verzuckerungsverfahren und anschließenden biologischen Verwertungsmöglichkeiten und Reinigungsprobleme gegeben sowie die Hauptprodukte des sauren Abbaus besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kennedy, N. F.-New York, **Starch: Raw Material Sources and Economics** (Stärke: Rohstoffquellen und Wirtschaft). (Ind. Eng. Chem. **47,** 1405, 1955). (3 S.)

Eine wirtschaftliche Übersicht über die Verwendungszwecke von Stärke aus verschiedenen Rohstoffen, Erzeugung, Verbrauch und Preisentwicklung, besonders in den USA.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V. Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 20 *Dezember 1955*

17. wissenschaftliche Hauptversammlung am 21./22. Oktober 1955 in Bad Oeynhausen

Die diesjährige Hauptversammlung unserer Gesellschaft fand am 21./22. Oktober im Kurtheater des Staatsbades Oeynhausen statt. Die Teilnehmerzahl betrug etwa 250 Personen. Wiederum konnten wir eine Reihe von Fachkollegen aus dem Ausland begrüßen, so aus England, Frankreich, Holland, Indonesien, Jugoslawien, Österreich, Schweiz, Ungarn und USA.

Bereits am Vorabend der Tagung trafen sich die ankommenden Teilnehmer zu einer Begrüßung im Kleinen Kurhaus des Staatsbades. Am Abend des ersten Vortragstages fand auf Einladung der Kurdirektion eine Festaufführung des Landestheaters Detmold statt. Aufgeführt wurde die Komödie des spanischen Schriftstellers Lope de Vega: Was kam denn da ins Haus. Den Abschluß des zweiten Vortragstages bildete ein gemeinsames Abendessen mit geselligem Beisammensein ebenfalls im Kleinen Kurhaus.

In fachlicher Hinsicht verlief die Tagung ausgezeichnet. Die Diskussionen zu den einzelnen Vorträgen gaben Beweis für das Interesse sowie die Anregungen, mit denen die größte Zahl der Vorträge aufgenommen wurde. Die Kolloid-Zeitschrift wird in einem Band der nächsten Monate wie bisher sämtliche Vorträge und Diskussionsbemerkungen veröffentlichen, Auch wird der Verlag Steinkopff-Darmstadt wiederum einen Sonderband der Oeynhausener Tagung zum selbständigen Bezug herausbringen.

Mitgliederversammlung

Am Samstag, 22. Oktober, fand um 14,50 Uhr die ordentliche Mitgliederversammlung statt. Der Vorsitzende gab zunächst einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Gesellschaft und erstattete Bericht über den Kassenstand, der nach Erledigung der im Zusammenhang mit der Tagung stehenden Aufwendungen die Summe von DM 3850,— aufweist. Nach vorangegangener Prüfung der Kasse durch zwei Mitglieder erbat der Vorsitzende für den Vorstand Entlastung, die von der Versammlung erteilt wurde. Es folgte sodann die Wahl des neuen Vorstandes. Zum Vorsitzenden wurde wiederum Prof. Dr. H. Erbring-Köln vorgeschlagen, der einstimmig gewählt wurde. Als stellvertretende Vorsitzende wurden aus der Versammlung vorgeschlagen: Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg, Prof. Dr. W. Scheele-Hannover, Dr. R. Köhler-Düsseldorf (Fa. Henkel & Cie.) sowie Prof. Dr. Stauff-Frankfurt/M. Herr Müller bat, von seiner Wiederwahl zum stellvertr. Vorsitzenden Abstand nehmen zu wollen, da er es begrüßen würde, wenn an seiner Stelle ein Fachkollege aus der Industrie (Dr. Köhler) in den Vorstand eintreten würde. Die geheime Abstimmung erbrachte die Wahl der Herren Dr. Köhler und Prof. Dr. Stauff.

Prof. Dr. Erbring schlug vor, die Herren Prof. Dr. Martin H. Fischer-Cincinnati sowie Prof. Dr. M. Samec-Ljubljana zu Ehrenmitgliedern der Kolloid-Gesellschaft zu ernennen in Anbetracht ihrer Bedeutung für die historische Entwicklung der Kolloidwissenschaft. Der Vorschlag fand einstimmige Annahme. Die Gesellschaft hat somit nach dem Tode von Dr. Theodor Steinkopff 3 Ehrenmitglieder: The Svedberg-Uppsala, M. H. Fischer-Cincinnati, M. Samec-Ljubljana.

Prof. Dr. Erbring regt die Schaffung eines Wolfgang-Ostwald-Preises der Gesellschaft an, womit besondere Verdienste von Forschern auf dem Gebiet der Kolloidwissenschaft ausgezeichnet werden sollen. Er hofft, bis zur nächsten Tagung hierzu genauere Vorschläge unterbreiten zu können. Diese Anregung wurde von den Mitgliedern lebhaft begrüßt.

Schluß der Mitgliederversammlung: 15.15 Uhr. Anwesend: 42 Personen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Ernennungen und Berufungen

R. Klar, Dr. apl. Prof. für physikal.-chem. Technologie an der Naturwiss. Fakultät der Univers. Frankfurt/M., erhielt vom Council of the University of Technology in Sydney einen Ruf auf den Lehrstuhl für Chemical Engineering an der Univers. Sydney.

H. Krässig, Dr. rer. nat., Dipl.-Chem., wiss. Assist. am Staatl. Forschungsinst. f. makromolekulare Chemie, Freiburg/Br., wurde zum Dozenten für das Fach Organ. Chemie unter bes. Berücksichtigung der Makromolekularen Chemie in der Naturwiss.-Mathemat. Fakultät der Univers. Freiburg/Br. ernannt.

H. Mark, Prof. Dr. phil., Dr. h. c. Dr. h. c., Direktor des Institute of Polymer Research, Brooklyn (USA), wurde zum ständigen Gastprof. an der Techn. Univers. Berlin-Charlottenburg (West) ernannt.

H. Miessner, Dr.-Ing., Abteilungsleiter bei den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, erhielt einen Lehrauftrag für das Fachgebiet Verfahrenstechnik, insbes. Misch- u. Trennverfahren u. konstruktive Grundlagen an der naturwissenschaftl. Fakultät der TH. Braunschweig.

M. Schmeisser, Dr., apl. Prof. und Abteilungsvorstand am Inst. für Anorgan. Chemie der Univers. München, wurde zum ao. Prof. für Anorg. Chemie in der Naturwiss. Fakultät der Univers. München ernannt.

M. Volmer, Prof. Dr. phil. Dr. chem. h. c. Dr.-Ing. E. h., Babelsberg, erhielt einen Ruf als Prof. für Physikal. Chemie an die Humboldt-Univers. zu Berlin (Ost).

Geburtstage

Prof. Dr. Dr. Niels Bohr-Kopenhagen, Nobelpreisträger für Physik 1932, Ehrenmitglied der DChG, vollendete am 7. Oktober das 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. Brass-Lindau, ehemals Ordinarius für organ. Technologie an der TH. Prag und TH. Brünn, feierte am 4. Oktober seinen 75. Geburtstag.

Dr. Dr. F. Gajewsky-Leverkusen, Direktor und Vorsitzer des Vorstandes der Dynamit AG. Troisdorf, vollendete am 13. Oktober das 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. L. Hock-Gießen, beging am 12. November seinen 65. Geburtstag.

Dr. Dr. H. Maurach-Frankfurt/M., Ehrensenator der TH. Darmstadt (Deutsche Glastechnische Gesellschaft), feierte am 11. Juni seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. H. Remy-Hamburg, Vorsteher der Abt. für Anorgan. Chemie des Chem. Staatsinstituts Hamburg, feierte am 20. September seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. W. Weltzien, Direktor der Textilforschungsanstalt Krefeld, vollendete am 4. November sein 65. Lebensjahr.

Dr. Dr. K. Würth-Pegnitz (Deutsche Maltechnische Vereinigung) feierte am 8. Juni seinen 75. Geburtstag.

Verstorben

H. Röchling, Kgl. Preuß. Kommerzienrat, Dr. rer. pol. h. c., Dr.-Ing. E. h., ehem. Seniorchef der Röchlingwerke, Ehrensenator der Univers. Heidelberg, Inhaber des Siemens-Rings, dem es seit seiner Entlassung aus einem amerikanischen Gefängnis 1951 nicht gestattet worden war, seine Saarheimat wiederzusehen, am 24. August 1955 im Alter von 83 Jahren.

W. Seith, o. ö. Prof., Dr., Direktor des Instituts für physikal. Chemie der Univers. Münster/Westf., bes. bek. durch seine Arbeiten über Diffusion in festen Metallen, am 24. August im Alter von 55 Jahren.

Termine

Frühjahr 1956: American Oil Chemists' Society, Meeting. Ort: Houston/Texas.

April 1956 (genauer Termin noch unbestimmt): International Union of Pure and Applied Chemistry, Symposium on Macromolecular Chemistry. Ort: Rehovoth/Israel.

2. Hälfte 1956: Gesellschaft Deutscher Chemiker und Verein Österreichischer Chemiker, Chemikertreffen 1956. Gemeinsame Vortragstagung. Ort: Salzburg.

Neue Mitglieder

Dr. Beutelspacher, Braunschweig, Bundesallee 50 (Forschungsanstalt für Landwirtschaft).

Dr. Kurt Dialer, Hannover, Callinstr. 46 (TH. Hannover).

Prof. Dr. Jenckel, Aachen (TH. Aachen).

Dr. A. Kleinschmidt, Marburg/Lahn (Hygiene-Inst. der Univers.)

Dr. Karlheinz Lohs, Wolfen/Bitterfeld (VEB-Farbenfabrik).

Prof. Dr. Patat, München, Arcisstr. 21 (TH. München).

Dr. Harry Quitmann, Niederwalluf, Schöne Aussicht 29 (Chem. Fabr. Budenheim).

Dr. H. Schade, Leuna, Thälmannplatz 6 (Leuna-Werke).

Dr. M. Van den Tempel, Delft/Niederl., Am. van Solmslaan 54 (Unilever Res. Lab.).

Dr. P. Westdorp, Vlaardingen/Niederl., van Heutszpark 29 (Unilever Res. Lab.)

Dr. H. Wild, Leuna, Van't Hoff Str. 7 (Leuna-Werke).

Prof. Dr. A. Winkel, Bonn, Langwartweg 103 (Staubforschungsinstitut Bonn).

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Anfang 1956 beginnen zu erscheinen:

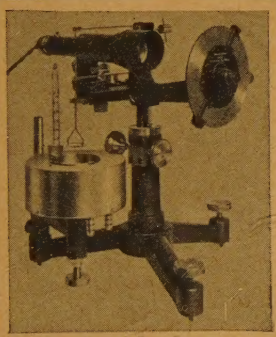
Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie.

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt


Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39 a

Die **Kolloid-Zeitschrift** erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen. 3 Hefte bilden einen Band zum Bezugspreis von DM 24.—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten 20% Nachlaß. — **Verlag:** Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35. **Anzeigen:** Dr. Karl Niedermayer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76

spinco
ULTRA ZENTRIFUGEN

EINFACH
SICHER
ERPROBT

Bitte fordern Sie Prospekte bei Abt. E 1 an

BECKMAN INSTRUMENTS GMBH
MÜNCHEN - PUCHHEIM
EIN ZWEIGWERK DER BECKMAN INSTRUMENTS INC.
FULLERTON · KALIFORNIEN · USA

FILED IN STACKS
FEB 17 1956

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 142 und 143 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA
Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Diesem Heft liegt je ein Prospekt des **Verlags Chemie GmbH., Weinheim** und des **Verlags Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt** bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

Wir liefern gegen bequeme Raten **Wo fehlt eine?**
und kleinste Anzahlung · Postkarte genügt und Sie erhalten unsern Schreibmaschinen-Ratgeber Nr. 339 E

NÖTHEL + CO · Göttingen
Wer *Olympia* schreibt, der bleibt

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION
on
THE PHYSICAL CHEMISTRY OF PROCESSES AT HIGH PRESSURES

will be held at

The University of Glasgow, from the 20—21st September, 1956.

The Discussion will be confined to physico-chemical processes at high pressures at both low and high temperatures and will be sub-divided into the following sections:

I. Theoretical.
II. Equations of state, physical properties and thermodynamic transformations.
III. Chemical reactions and transformations.
IV. Detonation and other high temperature phenomena at high pressures.

Full particulars regarding application for accomodation and preprints will be issued in due course.

The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London, W. C. 1.